JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

47609

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 49.

LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des neunundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(4. Januar 1894.)

Seite

J. Bertram u. H. Walbaum: Ueber Isoborneol 1

J. Bertram u. H. Walbaum: Ueber das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen 15

A. Michael: Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren 20

A. Michael: Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen stickstoffhaltigen Verbindungen. 26

Dr. J. Walter: Kühler für Laboratorien 44

Zweites und drittes Heft.

(3. Februar 1894.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

58. Nic. Saytzeff: Ueber Allylmethyläthylcarbinol und das daraus sich bildende Heptylglycerin 49

59. Al. Bojanus: Ueber Allylmethylhexylcarbinol und das daraus sich bildende Hendecatylglycerin . . . 52

60. Joh. Panfiloff: Ueber Methyläthylpropyläthylenglycol 54

61. P. Alexandroff u. Nic. Saytzeff: Ueber Isoerucasäure 58

W. Markownikoff: Ueber die isomeren Octonaphtensäuren (Cyclohexanmethylcarbonsäuren) 64

Seite

Wilh. Kolb: Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid 90

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

30. Abhandlung: F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein u. P. Offenhauer: Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren 99

P. Heermann: Ueber Naphtolätherderivate (III). Sulfonirung des α- und β-Naphtoläthyläthers 130

Dr. Seelig: Stereochemisches 134

Viertes Heft.

(22. Februar 1894.)

J. Kanonnikoff: Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der spec. Drehung optisch activer Stoffe 137

J. Bertram u. E. Gildemeister: Zur Kenntniss des Rosenöls. (Mittheilungen aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co.) 185

G. Baldracco: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester 196

M. Fileti: Ueber die Formel der sog. Oxybrassidinsäure (Ketobehensäure) 200

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(29. März 1894.)

J. W. Brühl: Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols 201

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXXXVI. Ad. Claus: Ueber die Alkylat-Derivate des Isochinolins 295

W. Vaubel: Der Benzolkern 308

A. Rosenstiehl: Zur Constitution des Triphenylmethan-Farbstoffes 317

A. Stewart: Ueber einige neue Synthesen von Diketochinazolin 318

W. Wielandt: Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten Anthranilsäuren 319

C. Duisberg: Zur Abhandlung „Ueber Naphtolätherderivate III“ von P. Heermann 320

Achtes und neuntes Heft.

(17. April 1894.)

Seite

Fr. Krückeberg: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester . 321

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVII. Ad. Claus u. Alfr. Schedler: para-Chlorchinolin 355

R. Otto: Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels 378

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

18. C. Stoehr: Ueber Pyrazine; zugleich eine Antwort auf die Bemerkungen von L. Wolff in den Berliner Berichten. III. Abhandlung 392

C. H. v. Hoessle: Ueber die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe 403

E. Seelig: Zur Nomenclatur der organischen Chemie . . . 407

Zehntes und elftes Heft.

(21. Mai 1894.)

W. Markownikoff: Untersuchung des Suberons 409

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVIII. Ad. Claus: Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie 445

CXXXIX. C. Willgerodt: Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodoverbindungen . . 466

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

31. Abhandlung. F. Stohmann und H. Langbein: Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile 483

C. H. v. Hoessle: Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester 501

J. W. Brühl: Berichtigung 503

P. Heermann: Herrn C. Duisberg zur Erwiderung . . . 504

E. v. Meyer: Notiz über Phenylisoxazolonimid 504

Zwölftes Heft.

(6. Juni 1894.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXL. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols . 505

CXLI. Ad. Claus u. K. Reinhard: Para-Bromchinolin. III. 525

W. Vaubel: Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. III. Abhandlung 540

Ed. Donath: Ueber invertirende Wirkungen des Glycerins 546

J. Walter: Zur Darstellung des Chinolins 549

J. Wurgaft: Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon und α-Naphtochinon 551

Ueber Isoborneol;

von

J. Bertram und **H. Walbaum.**

Das Camphen wird beim Erwärmen mit einem Gemisch von Essigsäure und kleinen Mengen von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) leicht und vollständig in einen Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$ umgewandelt[1]), aus welchem durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung ein fester Alkohol $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden wird.

Dieser Alkohol hat eine so grosse äussere Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Borneol, dass wir anfangs beide Körper für identisch hielten. Bei einer eingehenden, vergleichenden Untersuchung stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr die beiden Verbindungen sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in ihrem chemischen Verhalten wesentliche Unterschiede zeigen. Dagegen scheint der durch Hydratation des Camphens entstehende Alkohol, welchen wir mit Rücksicht auf die in Deutschland übliche Nomenclatur „Isoborneol" nennen, übereinzustimmen mit dem von französischen Forschern beschriebenen „Camphol instable" oder „Isocamphol", welches neben dem gewöhnlichen Borneol bei der Reduction des Camphors gebildet wird.

Darstellung und Eigenschaften des Isoborneols.

100 Grm. Camphen[2]) werden mit einem Gemisch von 250 Grm. Eisessig und 10 Grm. 50procent. Schwefelsäure

[1]) Vergl. Bertram, D.R.P. Nr. 67255.

[2]) Für den Verlauf der Reaction ist es gleichgültig, ob man das natürlich vorkommende Camphen, oder solches aus Pinenhydrochlorid oder aus Bornylchlorid anwendet.

unter gelegentlichem Umschütteln einige Stunden lang auf 50°—60° erwärmt. Da die vorhandene Säuremenge nicht zur vollkommenen Auflösung des Camphens hinreicht, so bildet das Gemisch anfangs zwei Schichten; nach und nach verringert sich das Volum der oberen Schicht, und bald entsteht eine vollkommen klare, farblose oder schwach röthliche Lösung. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction beendet, man verdünnt nun mit Wasser, wobei sich das gebildete Isobornylacetat als Oel abscheidet. Der Ester wird zur Entfernung anhaftender Säuren mit Wasser gewaschen und ohne weitere Reinigung mit einer Auflösung von 50 Grm. Aetzkali in 250 Grm. Aethylalkohol kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man destillirt den grössten Theil des Aethylalkohols im Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit viel Wasser. Das Isoborneol scheidet sich dabei als feste, krümelige Masse aus, es wird auf einem Filter gesammelt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt.

Das Isoborneol krystallisirt aus Petroläther in dünnen, federartigen Blättchen, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc., unlöslich in Wasser. Der Geruch desselben ist dem des gewöhnlichen Borneols sehr ähnlich, doch durch eine geübte Nase immerhin von diesem zu unterscheiden.

Das Isoborneol besitzt ein ausserordentlich grosses Sublimationsvermögen, so dass man seinen Schmelzpunkt nur unter Druck, im zugeschmolzenen Capillarröhrchen, bestimmen kann. Derselbe liegt unter diesen Verhältnissen bei 212°. Der Siedepunkt konnte wegen der grossen Sublimationsfähigkeit nicht bestimmt werden.

Elementaranalyse:

1. 0,1498 Grm. Subst. gaben 0,4250 Grm. CO_2 u. 0,1600 Grm. H_2O.
2. 0,1134 Grm. Subst. gaben 0,3244 Grm. CO_2 u. 0,1252 Grm. H_2O.
3. 0,1133 Grm. Subst. gaben 0,3216 Grm. CO_2 u. 0,1210 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	77,90	77,37	78,01	77,41 %
H	11,71	11,86	12,26	11,86 „

Um das Isoborneol in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Borneol zu vergleichen, haben wir das letztere aus

seinem krystallisirten Essigester dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente rechtsdrehendes, durch Reduction des Camphors gewonnenes Borneol, welches den Schmelzp. 206°—207° besass. Durch Kochen dieses Borneols mit Essigsäureanhydrid, oder durch Erwärmen desselben mit Essigsäure, bei Gegenwart von Mineralsäuren, erhält man das Acetat, welches im Kältegemisch erstarrt und durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt wird. Dieses rechtsdrehende Bornylacetat schmilzt im reinen Zustande bei 29° und ist, wie wir in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt haben, mit dem linksdrehenden Bornylacetat der Fichtennadelöle, bis auf die Richtung des optischen Drehungsvermögens, identisch. Durch Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali wurde daraus ein Borneol gewonnen, welches nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 203°—204° schmilzt. Der Siedepunkt liegt bei 212°. Es ist viel weniger flüchtig, als das Isoborneol, der Schmelzpunkt kann daher ohne Schwierigkeit im offenen Capillarrohr bestimmt werden; in Benzol und in Petroläther ist es weit schwerer löslich, als jenes:

1 Theil Borneol löst sich bei 0° in $6\frac{1}{2}$—7 Theilen Benzol, bei 20° in 4—$4\frac{1}{2}$ Theilen Benzol.

1 Theil Isoborneol löst sich bei 0° in $2\frac{1}{2}$—3 Theilen Benzol, bei 20° in $1\frac{1}{2}$—2 Theilen Benzol.

1 Theil Borneol löst sich bei 0° in 10—11 Theilen Petroläther, bei 20° in 6 Theilen Petroläther.

1 Theil Isoborneol löst sich bei 0° in 4—$4\frac{1}{2}$ Theilen Petroläther, bei 20° in $2\frac{1}{2}$ Theilen Petroläther.

Die Krystalle des Isoborneols (aus Petroläther) sind meist krümlig oder federartig, während das gewöhnliche Borneol sich stets in schönen, glänzenden, sehr charakteristischen Blättchen ausscheidet.

Herr Privatdocent Dr. Traube in Berlin hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung beider Körper vorzunehmen und theilt uns darüber folgendes mit:

Borneol: Schmelzp. 204°.
Krystallform: hexagonal.
$a : c = 1 : 2{,}88$.
Beobachtete Formen: (0001), $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$.

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. d. Pharm. 231, 290.

	Gemessen:	Berechnet:
$10\bar{1}1 : 0001$	73°	—
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}0$	17°—18°	17°
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	67°—69°	68° 14′ 44″
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}\bar{1}$	32°, 30′—34°	33°.

Die wasserhellen, nach 0001 dünntafelförmigen Krystalle sind sehr biegsam und geben sehr mangelhafte Reflexe. Bei der Messung des Winkels $10\bar{1}1 : 0001$, welcher der Berechnung des Axenverhältnisses zu Grunde gelegt wurde, wurden sehr schwankende Resultate erhalten, von 72°—74°; es ist daher das Mittel 73° für die Berechnung benutzt worden ($10\bar{1}1$) fehlt sehr häufig. Im convergenten Licht kann man im Polarisationsinstrument bei den höchstens 0,5 Mm. dicken Krystallen kein Axenbild erkennen; selbst wenn man mehrere Krystalltafeln bis zur Dicke von 0,4 Cm. über einander schichtet, ist es kaum wahrnehmbar. Es rührt dies daher, dass die Doppelbrechung ungemein schwach, fast gleich 0 ist. In 0,5 Mm. dicken Platten parallel $10\bar{1}0$ kann man nur mit Hülfe eines empfindlichen Gypsblättchens die Doppelbrechung constatiren, ihr Charakter ist negativ, in dickeren Platten parallel $10\bar{1}0$ ist sie auch ohne Gypsblättchen, wenn auch sehr undeutlich, zu erkennen. Deutliche Aetzfiguren waren nicht zu erhalten. Das gleiche krystallographische und optische Verhalten zeigen auch die Krystalle des gewöhnlichen Borneols. Die so sehr schwache Doppelbrechung ist der Grund, dass das Borneol früher für regulär gehalten wurde. (Vergl. Descloizeaux, Compt. rend. 70, 1209, 1870.) Circularpolarisation konnte nicht beobachtet werden.

Isoborneol: Schmelzp. 212°.
Krystallform: hexagonal.
$a : c = 1 : 1{,}41$.

Beobachtete Formen (0001), ($10\bar{1}1$).

	Gemessen:	Berechnet:
$10\bar{1}1 : 0001$	58° 30′	
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}1$	50°—52° 30′	51° 27′ 18″
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}\bar{1}$	62°—64°	63°.

Die wasserhellen, nach 0001 dünntafelförmigen Krystalle sind zwar auch biegsam, aber doch bedeutend spröder als die des Borneols; sie besitzen theils die Gestalt sechsseitiger Tafeln, theils die eines Paralleltrapezes, indem 4 Pyramidenflächen nicht zur Entwicklung gelangt sind.

Die Reflexe sind gleichfalls sehr schlecht, die Messungen von $0001 : 10\bar{1}1$ schwanken von 57° 30′—59° 30′, der Berechnung wurde das Mittel zu Grunde gelegt. Die Doppelbrechung ist schwach, aber doch viel stärker als beim Borneol, so dass man an den dünntafelförmigen Krystallen im convergenten polarisirten Lichte ein deutliches Axenbild wahrnimmt. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Auch dünne Platten parallel $10\bar{1}0$ sind deutlich doppelbrechend. Bemerkenswerth ist, dass das Axenverhältniss des Borneols doppelt so gross wie das des Isoborneols ist.

Borneol	$a : c = 1 : 2{,}83$	Doppelbrechung negativ
Isoborneol	$a : c = 1 : 1{,}41$	„ positiv.

Isobornylphenylurethan, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_{10}H_{17}\end{cases}$.

Diese Verbindung bildet sich bei längerem Stehen eines Gemisches molekularer Mengen von Isoborneol und Phenylisocyanat. Die entstandene feste Krystallmasse wurde mit Petroläther ausgekocht und sodann dreimal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind schwer löslich in Petroläther, leichter in warmem Alkohol und in Benzol, ihr Schmelzpunkt liegt bei 138°—139°.

Bornylphenylurethan, welches wir zum Vergleich darstellten, zeigt genau den gleichen Schmelzp. 138°—139°[1]), die Krystalle stimmen auch im Aussehen vollkommen mit denen des Isobornylphenylurethans überein.

Dennoch sind beide Verbindungen verschieden. Erhitzt man dieselben mit alkoholischem Kali etwa 8 Stunden lang auf 160°, so werden sie vollständig in Anilin, Kohlensäure und den entsprechenden Alkohol gespalten. Dabei liefert das Bornylphenylurethan Borneol vom Schmelzp. 204°, in den bekannten glänzenden Blättchen krystallisirend. Der aus dem Isobornylphenylurethan zurückgebildete Alkohol zeigt dagegen den Schmelzp. 212° (im zugeschmolzenen Rohr) und den charakteristischen Habitus des Isoborneols.

Verbindungen des Isoborneols mit Bromal und Chloral.

Nach Untersuchungen von Haller[2]) und von Minguin[3]) vereinigen sich die Borneole mit Chloral und mit Bromal zu wohlcharakterisirten Additionsprodukten.

---

[1]) Leuckart, (Ber. 20, 115), welcher diese Verbindung zuerst dargestellt hat, giebt als Schmelzp. 133° an.

[2]) Haller, Compt. rend. 112, 143—146.

[3]) Minguin, das. 116, 889—891.

Auch das Isoborneol giebt derartige Verbindungen. Beim gelinden Erwärmen von 1 Thl. Isoborneol mit 2 Thln. Bromal findet Vereinigung statt; das Produkt wird allmählich fest und ist nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man löst dieselbe in Petroläther, schüttelt zur Entfernung überschüssigen Bromals mit warmem Wasser aus, und lässt krystallisiren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther schmilzt die Verbindung bei 71°—72°.

Brombestimmung:

0,3476 Grm. Substanz gaben 0,4488 Grm. AgBr = 54,94 % Br.
Berechnet für $CBr_3COH . OHC_{10}H_{17}$ = 55,17 % Br.

Die entsprechende Verbindung des gewöhnlichen Borneols bildet sehr schön entwickelte prismatische Krystalle vom Schmelzp. 98°—99°.

Brombestimmung:

0,4872 Grm. Substanz gaben 0,6290 Grm. AgBr = 54,94 % Br.
Berechnet = 55,17 % Br.

Die in gleicher Weise gewonnene Chloralverbindung des Isoborneols ist eine zähflüssige, farblose Masse, welche auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Die entsprechende Verbindung des Borneols krystallisirt dagegen leicht, der Schmelzpunkt wurde, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Haller's, bei 55°—56° gefunden.

Durch Erhitzen dieser Verbindungen mit alkoholischem Kali können die zur Darstellung benutzten Alkohole mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften zurückgewonnen werden.

Ester des Isoborneols.

Ueber die Gewinnung des Isobornylacetats aus dem Camphen haben wir bereits oben berichtet; in ganz analoger Weise kann auch der Ameisensäureester des Isoborneols in nahezu quantitativer Ausbeute aus dem Camphen dargestellt werden.

Auch aus dem Isoborneol selbst lassen sich seine Ester leicht gewinnen, entweder durch Kochen desselben mit den Säureanhydriden oder, besser und bequemer, durch Erwärmen des Isoborneols mit den organischen Säuren bei Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsäuren[1]):

[1]) Der Ameisensäureester des Isoborneols kann auch durch Kochen des Alkohols mit concentrirter Ameisensäure, ohne Zusatz von Mineralsäuren,

50 Grm. Isoborneol werden in ein 30° warmes Gemisch von 100 Grm. Ameisensäure (1,22 spec. Gew.) und 2 Grm. Schwefelsäure eingetragen. Das Isoborneol löst sich anfangs im Säuregemisch auf, nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und scheidet unter Temperaturerhöhung eine Oelschicht ab. Wenn sich das Volumen derselben nicht mehr vergrössert, verdünnt man mit Wasser, wäscht das abgeschiedene Oel mit Sodalösung und erhält so den Ester in nahezu reinem Zustande.

In gleicher Weise kann man auch das Acetat gewinnen, wenn man eine Temperatur von 40°—50° anwendet. Hierbei findet keine Oelausscheidung statt, da der Ester in der überschüssigen Säure gelöst bleibt.

Wir haben den Ameisensäureester und den Essigsäureester näher untersucht. Beides sind farblose Flüssigkeiten, welche auch im Kältegemisch nicht erstarren; sie sind nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar.

	Siedep.:	Spec. Gew.:
Isobornylformiat	100° bei 14 Mm. Druck	1,017 bei 15°
Isobornylacetat	107° bei 13 Mm. Druck	0,9905 bei 15°.

Quantitative Verseifung der Ester:

Isobornylformiat: 2,01 Grm. Substanz = 0,6216 Grm. KOH = 100,3 % $HCOOC_{10}H_{17}$.

Isobornylacetat, mit Essigsäureanhydrid dargestellt: 2,00 Grm. Substanz = 0,5544 Grm. KOH = 96,92 % $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Isobornylacetat, mit Essigsäure u. Schwefelsäure dargestellt: 2,64 Grm. Substanz = 0,7504 Grm. KOH = 99,3 % $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Der Essigester des gewöhnlichen Borneols, welchen wir gelegentlich einer Mittheilung über Fichtennadelöle näher beschrieben haben[1]), unterscheidet sich durch seinen bei 29° liegenden Schmelzpunkt von dem Isobornylacetat. In Bezug auf Geruch, spec. Gewicht und Siedepunkt sind keine wesentlichen Differenzen zwischen den correspondirenden Verbindungen vorhanden.

	Siedep.:	Spec. Gew.
Bornylformiat	98°—99° bei 15 Mm. Druck	1,017 bei 15°
Bornylacetat	106°—107° bei 15 Mm. Druck	0,991 bei 15°.

---

dargestellt werden, doch ist die Reaction nicht so glatt und viel umständlicher. Erhitzt man das Isoborneol mit Essigsäure allein, so findet zwar ebenfalls Esterbildung statt, doch ist dieselbe auch nach sehr langem Kochen noch ganz unvollständig.

[1]) Arch. d. Pharc. 231, 290.

Verhalten des Isoborneols gegen wasserentziehende Agentien.

Das Isoborneol giebt bei geeigneter Behandlung mit Chlorzink oder Schwefelsäure unter Wasserabspaltung leicht und glatt Camphen.

Diese Reaction vollzieht sich fast quantitativ und ohne Entstehung von Nebenprodukten, wenn 300 Grm. Isoborneol mit 150 Grm. Benzol und 200 Grm. frisch geschmolzenem Chlorzink eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt werden. Man entfernt das Chlorzink durch Waschen mit Wasser, verflüchtigt das Benzol im Wasserbade und destillirt sodann über Natrium. Das so gewonnene Camphen siedet zwischen 159° und 160° und schmilzt bei 50°. Wird dasselbe in oben beschriebener Weise mit Essigsäure und Schwefelsäure behandelt, so entsteht Isobornylacetat, aus welchem durch Verseifen mit alkoholischem Kali Isoborneol (Schmelzp. 212°) zurückgebildet wird.

Die Wasserabspaltung kann auch durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt werden. Erhitzt man 50 Grm. Isoborneol mit 50 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser am Rückflusskühler während einiger Stunden zum Sieden, so verflüssigt sich dasselbe nach und nach und ist schliesslich fast ganz zu Camphen umgewandelt, welches in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmt.

Im Gegensatz zum Isoborneol ist das reine Borneol (Schmelzp. 203°—204°) sehr beständig gegen wasserentziehende Mittel. Bei Anwendung der gleichen Agentien unter genau denselben Bedingungen, welche beim Isoborneol zur Bildung von Camphen führen, bleibt das Borneol unverändert. Linksdrehendes Borneol aus Kessoöl[1]) (Schmelzp. 203°—204°) verhält sich ebenso, wie das aus Camphor gewonnene Rechts-Borneol, es wird unter den angegebenen Bedingungen weder von Chlorzink, noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Aether des Isoborneols.

Wie wir im vorigen Abschnitt gezeigt haben, wird das Isoborneol beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure in Camphen

[1]) Vergl. Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharm. 228, 483.

und Wasser gespalten. Anders verläuft die Reaction, wenn man die Schwefelsäure anstatt mit Wasser mit Methylalkohol oder Aethylalkohol verdünnt, also Methyl- oder Aethylschwefelsäure einwirken lässt.

In diesem Falle entsteht nicht, wie wir erwartet hatten, Camphen, sondern der Methyl-, resp. Aethyläther des Isoborneols.[1]) Werden 60 Grm. Isoborneol mit 120 Grm. Methylalkohol und 30 Grm. Schwefelsäure auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, so tritt nach 20—30 Minuten Trübung ein und die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Nach einstündigem Kochen ist die Reaction beendet. Man verdünnt mit Wasser, trennt die obere Schicht, welche zum grössten Theil aus Isobornylmethyläther besteht, ab und unterwirft sie der fractionirten Destillation.

Der Methyläther siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 192°—193°, im luftverdünnten Raum bei 15 Mm. Druck bei 77°. Spec. Gew. bei 15° 0,9265. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgendes:

0,1936 Grm. Subst. gaben 0,2450 Grm. AgJ entspr. 16,80 % OCH_3.
0,1580 Grm. Subst. gaben 0,2034 Grm. AgJ entspr. 16,98 % OCH_3.
0,1620 Grm. Subst. gaben 0,2100 Grm. AgJ entspr. 17,09 % OCH_3.
Berechnet für $C_{10}H_{17}OCH_3$: 18,45 % OCH_3.

Nach dem Ergebniss dieser Analysen ist die Verbindung noch nicht ganz rein, doch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Hauptprodukt der Reaction Isobornylmethyläther ist.

Der auf gleiche Weise gewonnene Aethyläther siedet bei 203°—204°. Spec. Gew. 0,907 bei 15°. Aethoxylbestimmung nach Zeisel:

0,1634 Grm. Subst. gaben 0,1834 Grm. AgJ entspr. 21,99 % OC_2H_5.
Berechnet für $C_{10}H_{17}OC_2H_5$: 24,67 % OC_2H_5.

Beide Aether sind farblose Flüssigkeiten, von schwachem, an Camphen erinnernden Geruch. Mit Bromwasserstoff geben dieselben leicht zersetzliche, krystallinische Additionsprodukte, welche nicht näher untersucht worden sind.

Wird reines, aus dem krystallisirten Acetat gewonnenes Borneol (Schmelz. 203°—204°) in gleicher Weise mit Alkohol

---

[1]) Einige andere Terpenalkohole zeigen das gleiche Verhalten gegen alkoholische Schwefelsäure, so z. B. das Linalool und das Geraniol.

und Schwefelsäure behandelt, so tritt keine Aetherbildung ein, das Borneol bleibt dabei ganz unverändert. Dasselbe Verhalten zeigt auch das natürlich vorkommende Links-Borneol aus Kessoöl.

Die von Baubigny[1]) und von Brühl[2]) auf anderem Wege, durch Einwirkung der Alkyljodide auf Borneolnatrium gewonnenen Aether des Borneols sind den entsprechenden Verbindungen des Isoborneols sehr ähnlich.

Bornylmethyläther, Siedep. 194°—195°.

Bornyläthyläther, Siedep. 203°—204°.

Wir haben schliesslich noch, nach dem Verfahren von Brühl[3]), den Methylenäther des Isoborneols dargestellt. Derselbe schmilzt bei 167°; er ist äusserst leicht löslich in Petroläther, viel weniger in Alkohol, aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in feinen, kammartig gruppirten Kryställchen. Zum Vergleich wurde auch der Methylenäther des Borneols hergestellt. Derselbe besitzt den gleichen Schmelzpunkt wie die betreffende Isoborneolverbindung, ist jedoch erheblich schwerer löslich in Petroläther und Alkohol, und kann, namentlich aus ersterem, in prachtvoll ausgebildeten prismatischen Krystallen gewonnen werden.

Oxydation des Isoborneols.

Durch Kochen mit Salpetersäure, oder durch Einwirkung von Chromsäure wird das Isoborneol zu einem Keton $C_{10}H_{16}O$ oxydirt, welches von dem gewöhnlichen Laurineencamphor nicht zu unterscheiden ist.

Der bei vorsichtiger Oxydation (in der Kälte) des Isoborneols mit Chromsäure in Eisessiglösung erhaltene Camphor schmilzt bei 177° und siedet zwischen 207° und 208° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Durch Einwirkung von Hydroxylamin wird daraus Camphoroxim gebildet, welches nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 118°—119° schmilzt. Der aus dem gewöhnlichen Borneol (Schmelzp. 203°—204°) dargestellte Camphor zeigt genau die gleichen Eigenschaften, das daraus hergestellte Oxim schmilzt ebenfalls bei 118°—119°.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868, 299, 411.

[2]) Ber. 24, 3377. [3]) Das. S. 3378.

Um uns ein endgültiges Urtheil über Identität oder Verschiedenheit der beiden Camphor bilden zu können, hielten wir es für nöthig, festzustellen, ob der durch Oxydation des Isoborneols gewonnene Camphor bei der Reduction mit Natrium wieder reines Isoborneol liefern würde, oder ob bei dieser Operation, wie beim gewöhnlichen Laurineencamphor, Borneol, resp. ein Gemisch beider Borneole (s. unten) entstehen würde. Der Versuch hat im letztgedachten Sinne entschieden, denn wir erhielten bei der Behandlung des aus dem Isoborneol dargestellten Camphors mit Natrium in ätherischer Lösung (nach dem vortrefflichen Verfahren von Beckmann[1]) ein Produkt vom Schmelzp. 205°, welches hauptsächlich aus dem gewöhnlichen Borneol besteht. Nach diesen Beobachtungen halten wir es für erwiesen, dass beide Borneole bei der Oxydation denselben Camphor liefern.

Dieses Verhalten ist auch insofern von Interesse, als man dadurch in den Stand gesetzt ist, das Isoborneol in Borneol überzuführen. Andererseits kann man auch das Isoborneol aus dem Borneol darstellen, indem man das Letztere nach dem schönen Verfahren von Wallach[2]) in Camphen verwandelt, aus welchem durch Hydratation in eingangs beschriebener Weise Isoborneol gewonnen wird.

Wir fassen die Resultate unserer vergleichenden Untersuchung der beiden Borneole in nachstehender Tabelle zusammen:

	Isoborneol	Borneol
Krystallform	hexagonal Doppelbrechung +	hexagonal Doppelbrechung —
Schmelzpunkt	212° (im zugeschm. Rohr)	203°—204°
Siedepunkt	unbestimmbar	212°
Löslichkeit in Benzol bei 0°	1 : 2½—3	1 : 6½—7
Löslichkeit in Benzol bei 20°	1 : 1½—2	1 : 4—4½
Löslichkeit in Petroläther bei 0°	1 : 4—4½	1 : 10—11

[1]) Beckmann, D.R.P. Nr. 42458.

[2]) Ann. Chem. 230, 233.

	Isoborneol	Borneol
Löslichkeit in Petroläther bei 20°	1 : 2½	1 : 6
Phenylurethan	Schmelzp. 138°—139°	Schmelzp. 138°—139°
Chloralverbindung	flüssig	Schmelzp. 55°—56°
Bromalverbindung	Schmelzp. 72°	Schmelzp. 98°—99°
	bilden mit alkohol. Kali Isoborn. zurück	bilden mit alkoholischem Kali Borneol zurück
Ameisenester	flüssig, Siedep. 100° (14 Mm.)	flüssig, Siedep. 98°—99° (15 Mm.)
Essigester	flüssig, Siedep. 107° (13 Mm.)	krystallin. Siedep. 106°—107° (15 Mm.) Schmelzp. 29°
Verhalten gegen Chlorzink oder wässrige Schwefelsäure	bildet Camphen, Siedep. 159°—160°, Schmlzp. 50°	bleibt unverändert
Verhalten gegen Schwefelsäure u. Methylalkohol	es entsteht Isobornylmethyläther, Siedep. 192°	bleibt unverändert
Verhalten gegen Schwefelsäure u. Aethylalkohol	es entsteht Isobornyläthyläther, Siedep. 203°—204°	
Methylenäther vom	Schmelzp. 167°	Schmelzp. 167°
Oxydationsprodukt (Camphor)	Schmelzp. 177° Siedep. 207°—208°	Schmelzp. 177° Siedep. 207°—208°
Oxim desselben	Schmelzp. 118°—119°	Schmelzp. 118°—119°
Reduction des Camphors mit Na	Es entsteht hauptsächlich Borneol	Es entsteht hauptsächlich Borneol

Im Anschluss an die oben beschriebenen Untersuchungen möchten wir noch einige Worte über das durch Reduction des Camphors entstehende Borneol anfügen.

Wie wir vorstehend mitgetheilt haben, schmilzt das reine, durch Verseifen des krystallisirten Acetats erhaltene Borneol bei 203°—204°[1]), während das durch Reduction des Camphors mit Natrium gewonnene Borneol des Handels, aus welchem das krystallisirte Acetat dargestellt war, den Schmelzp. 206° —207° zeigte.

[1]) Das Borneol des Kessoöls schmilzt nach unseren Beobachtungen ebenfalls bei 203° — 204°. Auch Beckmann (Ann. Chem. **250**, 353) giebt für das Links-Borneol des Baldrianöls den Schmelzp. 204°, für das Rechts-Borneol des Dryobalanops 203° an. Dagegen liegt nach Haller (Compt. rend. **103**, 64 u. 151) der Schmelzp. bei 208°.

In dem letzteren muss also noch ein höher schmelzender Körper vorhanden sein. Die Isolirung desselben ist uns zwar nicht vollständig gelungen, doch haben wir im Laufe unserer Untersuchungen die Ueberzeugung gewonnen, dass diese Substanz nichts anderes ist, als Isoborneol.

Diese Beobachtung ist übrigens nicht neu, denn Montgolfier[1]) hat schon vor Jahren, auf Grund seiner Forschungen über das optische Drehungsvermögen der Borneole, die Ansicht ausgesprochen, dass beim Behandeln des Camphors mit alkoholischer Kalilauge, oder mit Natrium, kein einheitlicher Körper entstehe, sondern ein Gemisch zweier optisch isomerer Borneole: „Camphol stable“ und „Camphol instable“, von denen das letztere durch Erhitzen mit Stearinsäure in das „Camphol stable“ umgewandelt werden könne.

Haller[2]) hat dann später die Untersuchung des „Camphol instable“ wieder aufgenommen, und festgestellt, dass es sich nicht nur in optischer Beziehung, sondern auch in Bezug auf Löslichkeit, Flüchtigkeit und Krystallform von dem gewöhnlichen Borneol unterscheidet. Haller nennt die Verbindung deshalb Isocamphol.

Ueber die Eigenschaften desselben giebt Haller folgendes an: Das Isocamphol krystallisirt in farrnkrautähnlichen Blättchen, es ist in Alkohol, Benzol und Toluol leichter löslich, als das gewöhnliche Camphol (Borneol). Der Schmelzpunkt liegt bei 212°, kann aber, wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz, nur im zugeschmolzenen Rohre bestimmt werden. Das optische Drehungsvermögen des Isocamphols ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Haller fand z. B.

	für Links-Isocamphol:	für nicht ganz reines Rechts-Isocamphol:
α_D in Alkohol	= ÷ 33,11°	÷ 1,30°
in Petroläther	= ÷ 26,62°	÷ 5,19°
in Benzol	= ÷ 20,99°	÷ 6,49°.

Unser Isoborneol aus Camphen zeigt ebenfalls eine Veränderung der Stärke des Drehungsvermögens in verschiedenen Lösungsmitteln. Ein Präparat, welches aus dem linksdrehenden

---

[1]) Compt. rend. 83, 341. [2]) Das. 109, 187.

Camphen des Citronellöls gewonnen war, zeigte z. B. folgendes Verhalten.[1])

α_D in Alkohol = + 4,71°
α_D in Benzol = + 2,88°.

Haller's Angaben über Schmelzpunkt, Krystallisation und Löslichkeit des Isocamphols stimmen mit unseren Beobachtungen am Isoborneol so vollkommen überein, dass wir an der Identität beider Körper nicht zweifeln können.

Durch fractionirte Krystallisation aus Petroläther konnten wir das bei der Reduction des Camphors entstehende Borneol (Schmelzp. 206°—207°), welches wir kurzweg „Handelsborneol" nennen wollen, nicht in seine Bestandtheile zerlegen. Zwar zeigten die ersten Krystallisationen, welche hauptsächlich das schwer lösliche Borneol enthalten mussten, einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (205°), als das Ausgangsmaterial und die späteren Fractionen, doch war eine wirkliche Trennung auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Wir verwandelten nun ein grosses Quantum des Handelsborneols in den Essigester, liessen diesen im Kältegemisch krystallisiren und trennten die flüssigen Antheile durch Absaugen mittelst der Luftpumpe. Es wurden etwa 60% Krystalle und 40% Flüssigkeit erhalten. Die letztere, welche das nicht krystallisirende Isobornylacetat enthalten musste, wurde verseift und das ausgeschiedene Borneol mittelst Petroläther fractionirt umkrystallisirt. Die erste Fraction schmolz bei 205°, die letzten aus der Mutterlauge ausgeschiedenen Krystalle zeigten dagegen den Schmelzp. 207°—208°; die Bestimmung des Schmelzpunkts im offenen Rohr bot Schwierigkeiten, da der grösste Theil der Substanz verflüchtigt ist, bevor das Schmelzen eintritt. Im ganzen Habitus und in Bezug auf ihre Löslichkeit in Petroläther gleicht diese letzte Krystallfraction sehr dem Isoborneol.

---

[1]) Das betr. Camphen (vergl. die folgende Abhandlung) besass

α_D + 67°.

Wir haben in den vorstehenden Abschnitten die Drehungsverhältnisse des Isoborneols und seiner Verbindungen nicht näher berührt, da wir beobachtet haben, dass die optische Activität durch den Einfluss der bei der Darstellung verwendeten Schwefelsäure verändert wird.

Bei Einwirkung von Zinkchlorid auf eine Lösung des Handelsborneols in Benzol wurden erhebliche Mengen von Camphen gebildet. Das nicht veränderte Borneol schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 203°—204°.

Erwärmt man das Handelsborneol mit alkoholischer Schwefelsäure (20 Thle. Borneol, 40 Thle. Alkohol und 20 Thl. H_2SO_4), so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser ein Reactionsprodukt von teigartiger Consistenz, aus welchem mit der Luftpumpe eine ölige Substanz abgesaugt wurde, welche im Wesentlichen die Eigenschaften des Isobornyläthyläthers besass. Siedep. 203°—205°. Beim Kochen desselben mit Jodwasserstoffsäure werden grosse Mengen von Aethyljodid gebildet.

Der nach dem Absaugen zurückgebliebene feste Körper wurde aus Petroläther krystallisirt, er zeigt die Eigenschaften des reinen Borneols, Schmelzp. 203°—204°.

Wenn man das auf diese Weise gereinigte Borneol in den Essigester umwandelt, so erhält man ein Acetat, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen Krystallmasse erstarrt, und fast frei von flüssigen Bestandtheilen ist.

Auf Grund dieser Erfahrungen scheint es uns unzweifelhaft, dass das Handelsborneol ein Gemisch von Borneol und Isoborneol darstellt. In dem von uns untersuchten Präparat dürfen etwa 80% Borneol und 20% Isoborneol enthalten sein.

Leipzig, im Nov. 1893. Laborat. von Schimmel u. Co.

Ueber das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen;

von

J. Bertram und H. Walbaum.

Seitdem man durch Wallach's eingehende Studien in den Stand gesetzt worden ist, die zur Gruppe der Terpene gehörenden Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden und zu charakterisiren, sind zahlreiche Untersuchungen über das Vorkommen derselben in den flüchtigen Oelen des Pflanzenreichs ausgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Verbreitung

der einzelnen Terpene eine sehr verschiedene ist. Pinen, Limonen, Dipenten und Phellandren gehören zu den häufigst vorkommenden Bestandtheilen des Pflanzenreichs, Fenchen und Terpinolen sind dagegen bisher nur auf chemischem Wege gewonnen worden. Andere Terpene wurden in ganz vereinzelten Fällen aufgefunden, z. B. das Silvestren in einigen Oelen von Pinusarten, das Terpinen im Cardamomenöl.

Ueber das natürliche Vorkommen des Camphens, welches durch seinen festen Aggregatzustand vor allen anderen Terpenen ausgezeichnet ist, findet sich ebenfalls nur eine einzige Angabe: Golubeff[1]) hat aus dem flüchtigen Oel von Pinus sibirica eine bei 162° siedende Fraction abgeschieden, aus welcher ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 159° gewonnen wurde, dessen Schmelzpunkt bei 30° lag. Trotz des niedrigen Schmelzpunktes erscheint es uns unzweifelhaft, dass hier wirklich Camphen vorlag.

Wenn man berücksichtigt, dass Borneol und Camphor, welche zu den verbreitetsten Bestandtheilen der ätherischen Oele gehören, in nahen chemischen Beziehungen zum Camphen stehen, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass auch dieses eine grössere Verbreitung besitzt, als bisher angenommen wurde.

Wir haben in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, dass das Camphen durch Hydratation mit Essigsäure und Schwefelsäure in Isoborneol übergeführt wird.

Es lag nahe, diese Reaction zum Nachweis des Camphens zu verwenden, und es ist uns in der That mit Hülfe derselben gelungen, die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in verschiedenen Oelen zu constatiren. Wir erlauben uns im folgenden über unsere diesbezüglichen Erfahrungen zu berichten.

Camphen im Citronellöl.

Das Citronellöl von Andropogon Nardus ist bereits mehrfach untersucht worden.[2]) Doch hat man sich bisher fast nur

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. **20**, I, 585. Referirt durch Centr. 1888, 1622.

[2]) Gladstone, J. Ch. 1872, 815. — Wright, das. 1875, 852. — Kremer's Examination of the oil of Andr. Nardus, Cincinnati 1887. — Dodge, Am. Chem. J. 1889, 456; 1890, 553.

mit den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen dieses Oels beschäftigt und den darin enthaltenen Kohlenwasserstoffen wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Die Natur der Terpene, welche in den niedrig siedenden Antheilen des Citronellöls vorkommen, ist denn auch bis jetzt unaufgekärt geblieben.

Ein nicht unwesentlicher Theil des Citronellöls (10%—15%) siedet von 157°—164° und besitzt ein starkes optisches Drehungsvermögen. Aus dieser Fraction wurde durch mehrfaches Destilliren über Natrium ein bei 160° siedender Bestandtheil abgeschieden, welcher folgende Eigenschaften zeigt: Spec. Gew. 0,864 bei 15°, optische Drehung −58° bei 100 Mm. Rohrlänge. Pinen liess sich in dieser Fraction ebenso wenig, wie in den höher und niedriger siedenden Theilen, nachweisen. Trotz mehrfacher Versuche konnte weder das Pinennitrosochlorid, noch das krystallinische Pinenbibromid erhalten werden.

In Kältemischung bleibt die Fraction flüssig. Beim gelinden Erwärmen derselben mit 3 Theilen Essigsäure und 0,2 Theilen 50procent. Schwefelsäure geht der grössere Theil unter Bildung eines Acetats in Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich daraus eine ölige Flüssigkeit ab, welche nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilösung Isoborneol vom Schmelzp. 212° (im zugeschmolzenen Rohr) liefert.

Ein anderer Theil des Kohlenwasserstoffs wurde in trocknem Aethyläther gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand neben flüssigen Produkten ein festes Chlorid. Der Schmelzpunkt desselben wurde gegen 150° gefunden, war aber nicht constant, denn die Verbindung erleidet schon beim Liegen an der Luft Zersetzung. Eine fast vollständige Spaltung des Chlorids in HCl und $C_{10}H_{16}$ findet statt, wenn man dasselbe mit Wasser oder mit verdünnter Natronlauge einige Stunden in der Druckflasche auf 100° erhitzt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff besitzt die Eigenschaften des Camphens, er siedet von 159°—160° und schmilzt bei 50°. Die optische Drehung ist nur gering.

Beim Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure liefert dieses Camphen quantitativ Isoborneol.

Wenngleich es auffällig ist, dass die betreffenden Fractionen des Citronellöls, selbst in Kältemischung, niemals festes Camphen abscheiden, so kann doch, nach den obigen Ergeb-

nissen unserer Versuche, das Vorhandensein dieses Terpens nicht mehr fraglich erscheinen, man müsste denn annehmen, dass ein noch unbekanntes Terpen vorläge, welches sowohl durch Salzsäure, als auch durch Schwefelsäure in Camphen umgewandelt würde. Wahrscheinlicher ist es jedenfalls, dass das Camphen durch einen noch nicht näher definirbaren Kohlenwasserstoff, von gleichem Siedepunkt, in Lösung gehalten wird.

Die Untersuchung der höher (172°—177°) siedenden Antheile des Citronellöls ergab die Anwesenheit von Dipenten, welches durch den Schmelzpunkt seines Tetrabromids (124°) erkannt wurde.

Camphen im Ingweröl.

Das Ingweröl wird aus den Wurzelstöcken von Zingiber officinale Roscoe durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Das zur Untersuchung verwendete Oel ist von uns selbst dargestellt worden, daher von zweifelloser Reinheit. Bei der fractionirten Destillation erhielten wir einen von 155°—165° siedenden Antheil von folgenden Eigenschaften:

Opt. Drehung +63° 13′ im 100 Mm.-Rohr.

Spec. Gew. 0,864 bei 15°.

Diese Fraction gab kein krystallisirendes Nitrosochlorid, in Kältemischung blieb dieselbe flüssig.

Durch Behandeln mit Essigsäure und Schwefelsäure, in der oben angegebenen Weise, entsteht ein Acetat, welches beim Verseifen Isoborneol, Schmelzp. 212°, giebt, dessen Additionsprodukt mit Bromal bei 71° schmilzt. Danach erscheint es sicher, dass auch im Ingweröl Camphen enthalten ist.

In dem um 170° siedenden Destillat des Ingweröls wurde Phellandren gefunden. Das dargestellte Nitrit schmilzt bei 102°.

Camphen im Kessoöl.

Das Kessoöl, aus der japanischen Baldrianwurzel, ist von Bertram und Gildemeister[1]) eingehend untersucht worden, wobei das Vorhandensein von Pinen in den niedrig siedenden Theilen des Oels festgestellt wurde. In Anbetracht des auffallend hohen optischen Drehungsvermögens dieser Fraction, schien uns die gleichzeitige Anwesenheit von Camphen sehr wahrscheinlich. Wir haben deshalb die von 159°—164°

[1]) Arch. d. Pharm. 228, 483.

siedenden Bestandtheile des Kessoöls mehrfach über Natrium destillirt und dabei ein Destillat vom Siedep. 159°—161° erhalten, welches ein spec. Gew. von 0,871 bei 15°, und eine opt. Drehung ÷ 61° 20′ bei 100 Mm. Rohrlänge zeigt. Der Kohlenwasserstoff wurde im Kältegemisch nicht fest, gab aber beim Erwärmen mit Essigsäure und Schwefelsäure Isobornylacetat, aus welchem das bei 212° schmelzende Isoborneol gewonnen werden konnte.

Camphen im Camphoröl.

Das Vorkommen von Pinen, Dipenten und Phellandren im Camphoröl ist schon seit Jahren bekannt.[1]) Camphen ist jedoch bisher nicht darin nachgewiesen worden, obgleich man dasselbe, wegen seiner nahen Beziehungen zum Camphor, hier wohl in erster Linie vermuthen müsste.

Wir haben den von 159°—164° siedenden Theil des Camphoröls verschiedene Male über Natrium destillirt. Das Destillat, welches + 27° bei 100 Mm. Rohrlänge drehte, bestand im Wesentlichen aus Pinen. Bei Einwirkung von Essigsäure-Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung wurde eine kleine Menge von Borneol erhalten, welches jedoch in seinen Eigenschaften vom Isoborneol abzuweichen scheint, die Untersuchung über diesen Gegenstand ist noch nicht abgeschlossen.

Der Nachweis des Camphens mittelst der von uns vorgeschlagenen Methode stösst überall dort auf Schwierigkeiten, wo zugleich grosse Mengen von Pinen vorhanden sind. Letzteres wird bei dieser Reaction zu Terpineol[2]) hydratisirt, welches ungefähr den gleichen Siedepunkt wie das Isoborneol besitzt, und welches grosse Mengen des letzteren in Lösung zu halten vermag. Die Trennung dieser beiden Alkohole gelingt stets nur sehr unvollständig. Aus diesem Grunde haben wir auch bisher in den verschiedenen Terpentinölen noch kein Camphen nachweisen können, obgleich gewisse Anzeichen auf die Anwesenheit desselben hindeuten. Wir gedenken diese Untersuchungen fortzusetzen, und hoffen, dass es uns gelingen wird, die eben erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden.

Leipzig, November 1893. Laborat. von Schimmel u. Co.

[1]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1889. S. 8—9.

[2]) Bertram, D.R.P. Nr. 67255.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren;

von

A. Michael.

Vierte Mittheilung.

Durch frühere Arbeiten[1]) ist bewiesen worden, dass Ester ungesättigter Säuren der Aethylenreihe, worin die ungesättigten Kohlenstoffatome in der $\alpha\beta$-Stellung zu Carbäthoxyl stehen, allgemein die Eigenschaft besitzen, sich mit den obigen Natriumderivaten zu vereinigen, um homologe, gesättigte Körper zu bilden. Es schien nun von Interesse, diese ergiebige synthetische Methode auch auf die Darstellung von ungesättigten Säureestern auszudehnen, indem man die Natriumderivate auf Ester von Säuren der Acetylenreihe einwirken lässt, sowie zu untersuchen, ob Carbäthoxyl durch andere negative Radicale sich ersetzen liesse.

Addition von Natriummalonsäureäther zu Acetylendicarbonsäureäther.[2])

Diese Reaction findet sehr leicht statt, wenn man alkoholische Lösungen der Substanzen zusammenmischt, indessen gehen unter diesen Bedingungen Nebenwirkungen vor sich, was die Reinigung der Reactionsprodukte sehr erschwert; wir haben deshalb die Addition in ätherischer Lösung vorgenommen.

Es wurde Natriummalonsäureäther durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf in zehnfacher Menge absoluten Aethers gelösten Malonsäureäther dargestellt, und zu diesem Gemisch langsam, und unter Abkühlung, tropfenweise eine Lösung der äquivalenten Menge Acetylendicarbonsäureäther in zehn Theilen absoluten Aethers zugefügt. Nach zwölfstündigem Stehen des Gemisches wurde Wasser zugesetzt, alsdann verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde mit wässrigem

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 349; **43**, 395; **45**, 55.

[2]) Die folgenden Versuche sind sind in Gemeinschaft mit Hrn. G. Tissot ausgeführt worden.

Natriumcarbonat ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, und nach Verflüchtigung des Aethers wurde der Versuch gemacht, den dicken, öligen Rückstand im Vacuum zu fractioniren. Da es sich aber zeigte, dass dabei eine nicht unbedeutende Zersetzung stattfand, wurde eine andere Portion des Oels durch 20 stündiges Erhitzen mit Barytwasser verseift. Nun wurde verdünnte Salzsäure bis zur Auflösung des Niederschlags zugefügt, wobei eine Kohlensäureentwicklung bemerklich war, das Baryum durch sehr sorgfältigen Zusatz von der gerade nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt, und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade soweit eingeengt, bis aus der Lösung Krystalle sich ausschieden. Nach dem Erkalten wurde von dem krystallinischen Körper abfiltrirt, und derselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Essigäther gereinigt. Die so gewonnene Verbindung schmolz bei 186°, und zeigte auch sämmtliche andere Eigenschaften der Aconitsäure, deren Entstehung ferner durch eine Elementaranalyse bestätigt wurde.

0,1556 Grm. Substanz lieferten 0,0480 Grm. H_2O u. 0,2350 Grm. CO_2.

	Berechnet für $\begin{array}{l} \cdot CH-COOH \\ \vert \\ \cdot C-COOH \\ \vert \\ CH_2-COOH \end{array}$:	Gefunden:
H	3,44	3,42 %
C	41,37	41,19 „.

Die Bildung der Aconitsäure, die man in guter Ausbeute erhält, ist offenbar durch Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Behandlung des zuerst entstandenen vierbasischen Säureesters mit Barytwasser zu erklären, und die Addition kann man durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} \ddot{C}-COOC_2H_5 \\ \vert \\ \underset{\cdot\cdot}{C}-COOC_2H_5 \end{array} + \dot{C}H_2\begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} \cdot CH-COOC_2H_5 \\ \vert \\ \cdot C-COOC_2H_5 \\ \vert \\ CH\begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} \end{array} .$$

Acetylendicarbonsäure- und Natriumäthenyltricarbonsäureäther.

Auf ganz analoge Weise, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben worden ist, addirten wir Natriumäthenyltricarbon-

säureäther zu Acetylendicarbonsäureäther. Das gewonnene dickflüssige Oel konnte nicht ohne Zersetzung im Vacuum destillirt werden; um es indessen von den geringen Mengen der Ausgangsprodukte zu befreien, wurde es im stark luftverdünnten Raum auf 180° erhitzt. Eine Verbrennung des zurückgebliebenen Oels ergab folgende Zahlen.

0,1475 Grm. Substanz lieferten 0,2950 Grm. CO_2 u. 0,0930 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_{10}$:	Gefunden:
C	54,80	54,54 %
H	6,73	7,00 „.

Nach der positiv-negativen Regel sollte sich bei dieser Addition folgende Verbindung bilden:

$$\begin{array}{l} \ddot{C}-COOC_2H_5 \\ | \\ \underset{\cdot\cdot}{C}-COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} \dot{C}H<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} H_5C_2OOC-\dot{C}H-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ H_5C_2OOC-\underset{\cdot}{C}-CH-COOC_2H_5. \end{array}$$

Phenylpropiolsäure- und Natriummalonsäureäther.

Diese Reaction geht bedeutend langsamer vor sich als bei den vorhergehenden Versuchen; es gelingt nur durch längeres Schütteln, das Natriumderivat in Lösung zu bringen. Nach 15stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reactionsprodukt, wie oben schon beschrieben, verarbeitet, und das dickflüssige Oel im Vacuum erhitzt, solange etwas überging. Das schwach gelblich gefärbte Oel zersetzte sich beim Kochen im Vacuum, es stellte indessen ein reines Produkt dar, wie dies aus folgender Elementaranalyse hervorgeht:

0,2127 Grm. Substanz gaben 0,1289 Grm. H_2O u. 0,5049 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6$:	Gefunden:
H	6,58	6,73 %
C	64,67	64,74 „.

Zur Darstellung der entsprechenden Säure wurde der Aether mit einem Ueberschuss von Barytwasser etwa 8 Stunden lang gekocht, und die Flüssigkeit dann mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure behandelt, wobei eine Kohlendioxydentwicklung bemerklich war. Es schieden sich schöne Krystalle aus der Flüssigkeit ab, die man durch Umkrystallisiren zuerst aus Aether, dann aus Essigäther reinigte. Die Analyse gab folgendes Resultat.

0,1221 Grm. Substanz gaben 0,0552 Grm. H_2O u. 0,2871 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$:	Gefunden:
H	4,85	5,02 %
C	64,07	64,12 „

Die Säure bildet schöne, zugespitzte, prismatische Platten, die im kalten Wasser schwer löslich sind, und bei 154°—155° schmelzen. Das Silbersalz derselben fällt als weisser, amorpher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit wässrigem Silbernitrat. Dasselbe ist unlöslich in heissem Wasser.

0,2801 Grm. Salz gaben 0,1440 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_8Ag_2O_4$:	Gefunden:
Ag	51,42	51,41 %.

Nach dem positiv-negativen Additionsgesetz besitzt der neue Aether die Constitution

$$C_6H_5-\dot{C}-\dot{C}H-COOC_2H_5$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\quad;$$

bei der Verseifung desselben unter den oben beschriebenen Bedingungen tritt Kohlendioxyd aus, und die Säure ist daher eine Phenylglutaconsäure von der Constitution:

$$C_6H_5-\dot{C}-\dot{C}H-COOH$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_2-COOH$$

Diese Versuche reichen aus, um nachzuweisen, dass man in der Additionsfähigkeit von Säureäthern der Acetylenreihe mit Natriummalonsäureäther, oder analogen Derivaten, eine werthvolle synthetische Methode besitzt, um ungesättigte Säuren der Aethylenreihe darzustellen. Abgesehen von dem Interesse dieser Klasse von Verbindungen, hat dieses Verfahren noch die Bedeutung, dass sie die Synthese von ungesättigten Säuren ermöglicht, die man vermittelst keiner anderen Methode erhalten kann.

Benzalaceton und Natriummalonsäureäther.[1])

Zu 10 Grm. Acetessigäther, mit 100 Ccm. trocknem Aether verdünnt, wurden 1,8 Grm. granulirtes Natrium hinzugefügt,

[1]) Die folgenden Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. J. Peterhaus ausgeführt worden.

und nach Beendigung der Umsetzung wurden 11,2 Grm. Benzalaceton zugesetzt. Beim Umschütteln tritt klare Lösung ein, aus der sich bald eine farblose Masse abzuscheiden beginnt. Das Natriumderivat wurde nach längerem Stehen rasch abfiltrirt, mit Aether gewaschen und dann in angesäuertes Wasser gebracht. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper mehrmals aus heissem Eisessig oder Aceton um. Die Verbrennung musste im geschlossenen Rohr mit Bleichromat ausgeführt werden, da im offenen Rohr der Kohlenstoffgehalt zu gering ausfällt.

0,1451 Grm. Substanz, im offnen Rohr verbrannt, gaben 0,3526 Grm. CO_2 und 0,0971 Grm. H_2O.

0,2055 Grm. Substanz, mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,5224 Grm. CO_2 und 0,1497 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4$:	Gefunden:	
C	69,56	66,27	69,33 %
H	7,24	7,43	8,08 „.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln oder Prismen, meistens zu Gruppen vereinigt, die bei 155°—157° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist wenig löslich in heissem Wassser, ziemlich leicht in heissem Eisessig, Aceton, Alkohol und Essigäther, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Nach dem positiv-negativen Additionsgesetz sollte die Reaction auf folgende Weise sich vollziehen:

$$C_6H_5-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-CO-CH_3 + CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 =$$

$$C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3$$
$$CH_3-CO-CH-COOC_2H_5.$$

Erwärmt man den Körper mit 10procent. Kalilösung, so tritt allmählich Lösung ein, und beim Sieden der Lösung beginnt Trübung und Abscheidung eines bräunlichen, an der Oberfläche schwimmenden Oels. Nach einstündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers im Vacuum destillirt, wobei ein bei 197°—198,5° unzersetzt siedendes, fast farbloses Oel gewonnen wurde. Die Verbrennung dieser Substanz im offnen Rohr gab ebenfalls für Kohlenstoff ein zu niedriges Resultat.

0,2098 Grm. Oel, im offnen Rohr verbrannt, gaben 0,5990 Grm. CO_2 und 0,1460 Grm. H_2O.

0,2065 Grm. Oel, mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 0,6334 Grm. CO_2 und 0,1631 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O$:	Gefunden:	
C	83,97	77,89	83,65 %
H	7,53	7,73	8,77 „

Es bildet sich zuerst wohl die Verbindung:

$$C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3$$
$$\quad\quad\quad

Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen;

von

A. Michael.

Gelegentlich einer Arbeit[1]) über die Bildung des Paraconiins habe ich i. J. 1881 die damals wenig berücksichtigte Erscheinung der Ringbildung zum Gegenstand einiger theoretischer Betrachtungen gemacht. Es wurde darauf hingewiesen, dass nicht allein bei den Lactonen, sondern, bei gleicher Gruppirung der nämlichen Atome, auch sonst in der Fettreihe Ringschliessungen auftreten sollten. Als Beispiele einer solchen Gesetzmässigkeit wurde hervorgehoben, dass die damals unbekannte γ-Amidobuttersäure sich der Orthoamidophenylessigsäure[2]), sowie dass die Produkte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Orthophenylendiamin und Aethylendiamin[3]), einander analog sein sollten: zwei Voraussagungen, die der Versuch bekanntlich seitdem verwirklicht hat. Im Gegensatz zu der Nichtexistenz von Tri- und Tetra-Kohlenstoffringen wurde gezeigt, dass die Theorie die Existenz „einer ringförmigen Amylkette“[4]) sehr wahrscheinlich machte; und, darauf habe ich namentlich hingewiesen, dass die Ursache der Erscheinung der Ringbildung in „der räumlichen Vertheilung der Atome im Molekül“ zu suchen ist. Die seitdem gemachten Eroberungen in diesem Gebiet haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Ringschliessen von der absoluten Nähe der daran betheiligten Atome oder Gruppen abhängig ist, und von Baeyer[5]) hatte sicherlich Recht, als er sich später über die grosse Bedeutung des Ringschliessens für die Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome aussprach.

Die Thatsache, dass die Erscheinung des Ringschliessens eine relative ist, indem die mehr oder weniger grosse Leichtigkeit derselben durch Gruppen bedingt werden kann, die nicht direct an der Ringbildung theilnehmen, oder wie

---

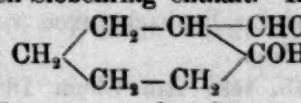
[1]) Ber. 14, 2109. [2]) Gabriel, das. 22, 3338.
[3]) A. W. Hofmann, das. 23, 2333. [4]) Das. 14, 2110.
[5]) Das. 18, 2277.

die meisten Chemiker annehmen, dass es Kohlenstoffringe gebe, die sich unter bedeutender Spannung befinden und deshalb verhältnissmässig leicht gesprengt werden können, beeinträchtigt jedenfalls nicht den Werth des Studiums dieser Erscheinung für den vorliegenden Zweck, da man durch vergleichende Untersuchungen über solche Verbindungen und deren Derivate den Einfluss der Nebengruppen eliminiren kann. Dass nur auf diese Weise ein sicherer Schluss möglich ist, ergiebt sich z. B. aus dem Verhalten der Adipin- und Diphensäure. Die letzte Säure giebt mit Leichtigkeit ein Anhydrid[1]), das unzweifelhaft einen Siebenring repräsentirt, während alle Versuche ein solches Derivat aus der Adipinsäure darzustellen, erfolglos geblieben sind. Es wäre also sicherlich voreilig, zu schliessen, dass, da bekanntlich eine Abneigung des Kohlenstoffs zur Bildung eines Siebenrings existirt[2]), ein solcher Ring nicht aus einer gewissen Verbindung entstehen könne, er könnte sich sogar mit Leichtigkeit bilden.

Ist das Ringschliessen eine Frage der räumlichen Entfernung der daran betheigten Atome oder Gruppen, so muss dasselbe eine mit Zunahme der Kettenlänge wiederkehrende Erscheinung sein. Durch die Versuche von v. Baeyer und Jackson[3]) über die Nichtbildung eines siebengliedrigen Homologen des Carbostyrils, sowie durch andere Reactionen, ist der Beweis gegeben, dass die Endgruppen in diesen Verbindungen weiter von einander entfernt sein müssen, als die der entsprechenden Derivate mit fünf- und sechsgliedrigen Gruppen. Es ist aber unmöglich, sich davon eine räumliche Vorstellung zu

---

[1]) Anschütz, Ber. 10, 326.

[2]) Nach der letzten Mittheilung von Markownikoff (Compt. rend. 115, 462) ist der durch Reduction von Suberon dargestellte Kohlenwasserstoff Hexahydrotoluol, dagegen hat er durch mässige Reduction einen anderen Kohlenwasserstoff dargestellt, worin er die Existenz eines Siebenrings vermuthet. Nach Kipping und Perkin jun. (Chem. Soc. 1891, 214) soll durch Reduction von $\alpha\alpha'$-Diacetylpentan ein Glycol entstehen, welches einen Siebenring enthält. Indes will es mir scheinen, als ob die Verbindung  durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms entstehen könnte.

[3]) Das. 13, 122.

machen, dass die Zunahme dieser Entfernung bei den Endgruppen mit stetigem Zuwachs der Kettenlänge fortdauern soll, sondern es muss sich zuletzt doch eine Abnahme der Entfernung einstellen, und bei einer gewissen Kettenlänge sollte wieder ein relativ leichtes Ringschliessen zwischen den Endgruppen stattfinden. Ich meine also, dass die Erscheinung des Ringschliessens eine periodische Function der Kettenlänge sei, und von diesem Standpunkt aus ist die Ermittelung des Punktes dieser Periodicität[1]) von fundamentaler Bedeutung für die eventuelle Ermittelung der räumlichen Vertheilung der Atome im Molekül.

Ein werthvolles Hülfsmittel zum Studium dieser Frage gewährt eine von mir i. J. 1887[2]) entdeckte Methode zur Synthese von stickstoffhaltigen Derivaten organischer Säuren, die darin bestand, dass Säureester sehr leicht in Gegenwart von Natriumäthylat auf Säureamide oder ähnliche Körper, unter Alkoholabspaltung, einwirken; eine Reaction, die mit dem mehr ausgeprägten sauren Charakter der entstandenen Körper wohl im Zusammenhang steht. Es ging aus meiner früheren Arbeit hervor, dass stickstoffhaltige Fünf- und Sechsringe mit grosser Leichtigkeit entstehen, während Vier- und Siebenringe sich nicht bilden wollten, und seitdem habe ich die Methode systematisch auf die Homologen des Bernsteinsäureäthers angewandt. Es zeigte sich indessen, dass, während der Bernsteinsäureäther noch auf Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat einwirkt, bei den Säureestern der höheren Reihen diese Einwirkung sehr träge oder bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht stattfand, und ich habe deshalb die Versuche mit dem stark basischen Guanidin fortgesetzt, dessen Fähigkeit zur Ringbildung ich[3]) auch früher festgestellt hatte. Meine Versuche sind keineswegs abgeschlossen und ich hätte gern diese Arbeit noch zurückgehalten, wenn nicht im letzten Hefte der Berichte eine Mittheilung von W. Traube[4]) über die Einwirkung von Oxal- und Malonäther auf Guanidin er-

[1]) Es liegen schon einige Beobachtungen vor, die andeuten, dass Neun- und Zehnringe existiren.

[2]) Dies. Journ. [2] 35, 449; Am. Chem. 1887, 128.

[3]) Das. S. 221.

[4]) S. 2551.

schienen wäre, und ich sehe mich deshalb veranlasst, meine Erfahrungen in den vier ersten Kohlenstoffreihen mitzutheilen, indem ich mir die Versuche in den höheren Reihen, nach Abschluss derselben, zu einer zweiten Mittheilung vorbehalte; auch werde ich dann die Gelegenheit benutzen, auf die theoretische Seite der vorliegenden Frage näher einzugehen.

Versuche mit Kohlensäureäthylester.

Es wurden 3,86 Grm. Natrium in zehnfacher Menge absoluten Alkohols gelöst, und 20 Grm. fein gepulvertes Guanidinrhodanid in die Lösung eingetragen. Beim Schütteln löste sich das Salz unter Abkühlung ziemlich leicht, und es wurden nun 20 Grm. Kohlensäureäthylester zu der Lösung gefügt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich wenig krystallinischer Niederschlag gebildet, welcher zum grössten Theil aus kohlensaurem Natrium bestand, nebenbei aber wenig von einer bei 98°—100° schmelzenden Verbindung, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Zu dem stark alkalischen Filtrat wurde verdünnte Salzsäure bis zur Neutralität hinzugesetzt, und nach eintägigem Stehen von dem etwa $1^1/_2$ Grm. wiegenden Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag, welcher zum Theil aus saurem kohlensaurem Natrium bestand, wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, und krystallisirte daraus beim Erkalten in kleinen, weissen, prismatischen Nadeln, die bei 161°—162° unter Zersetzung schmolzen; beim weiteren Erhitzen erstarrt der Rohrinhalt, um jetzt eine bei 300° noch nicht schmelzende Verbindung zu bilden. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, viel leichter in Alkohol. Er stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Nencki[1]) durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf freies Guanidin dargestellten Guanidodicarbonsäureäther. Eine Stickstoffbestimmung bewies ferner die Bildung dieses Körpers.

0,1454 Grm. Substanz gaben 25,5 Ccm. N, bei 14,5° u. 765,5 Mm. Dr.

	Berechnet für $CN_3H_3(COOC_2H_5)_2$:	Gefunden:
N	20,68	20,78 %

Das ursprüngliche Filtrat wurde auf dem Wasserbad fast zur Trockne eingeengt, und der Rückstand erstarrte beim

[1]) Ber. 7, 1588.

Abkühlen zu einer Masse von grossen, weissen Krystallen, die man durch Lösen in wenig heissem absoluten Alkohol, Abfiltriren vom Natriumchlorid und Einengen der Lösung als lange, mit schiefen Endflächen versehene Prismen erhält, welche bei 108°—109° schmelzen und schwefelhaltig sind. (Eine Stickstoffbestimmung ergab 28,9% N.) Durch Auflösen des Rückstandes in wenig Wasser und Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, beginnen nach kurzer Zeit sich grosse, weisse Prismen abzuscheiden, deren Ausscheidung durch Reiben des Gefässes beschleunigt werden kann. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltrirt und die in guter Ausbeute gewonnene Substanz durch dreimaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser rein erhalten. Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Zahlen.

0,7054 Grm. Substanz, an der Luft getrocknet, verloren 0,0482 Grm. H_2O bei 100°.

0,1884 Grm. lufttrockne Substanz gaben 47,7 Ccm. N, bei 8° und 754,5 Mm. Druck.

0,1938 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 55,3 Ccm. N bei 18,5° und 750 Mm. Druck.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$(CN_3H_4COOC_2H_5)_2, H_2O$:	$CN_3H_4COOC_2H_5$:		
H_2O	6,43	—	6,83 %	—
N	30,00	32,06	30,41	32,26 %.

Der stark basische, wasserhaltige Körper schmolz bei 98°—100°, indessen bildete sich beim Schmelzen eine Schicht der wasserfreien Substanz, welche nun erst bei gegen 100° wieder verschwindet. Ganz wasserfrei schmilzt er bei 112°—115°, und höher erhitzt findet bei etwa 160° eine tiefgehende Zersetzung statt, indem eine in heissem Wasser unlösliche Substanz entsteht. Im heissen Wasser ist er sehr leicht löslich, und bildet leicht übersättigte Lösungen.

Eine Verbindung von dieser Constitution hatte schon Nencki[1]) durch Erhitzen von Guanidodikohlensäureäther mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, und zuerst unter dem Namen Guanolin beschrieben. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Körper lässt keinen Zweifel zu, dass sie identisch sind, und ich habe ihre Identität durch Darstellung der

[1]) Ber. 7, 1591; dies. Journ. [2] 17, 239.

sehr charakteristischen salpeter- und schwefelsauren Salze meines Präparates und Vergleichung mit den entsprechenden Salzen des Guanolins weiter bestätigt. Die directe Synthese des Guanidomonocarbonsäureäthers, den man nun leicht in jeder Quantität darstellen kann, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von Nencki angenommenen Constitution des Körpers.

Der Versuch, das Ringschliessen zu bewirken, indem man den Versuch in Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Kohlensäureäther ausführte, ergab das gleiche Resultat, und man ersieht daraus, dass die räumlichen Verhältnisse bei diesen gemischten Gruppen nicht geeignet sind, um eine Ringbildung zu veranlassen. Ein ähnliches Resultat wurde schon bei der Condensation von Kohlensäureäther und Harnstoff mit Natriumäthylat erhalten, indem Allophansäureäthylester dabei gebildet wird.[1])

Versuche mit Oxalsäureäthylester.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Guanidinrhodanid in Natriumäthylat mit Oxalsäureäthylester (die drei Substanzen in äquivalentem Verhältnisse), so findet alsbald eine krystallinische Fällung statt, wobei das Gemenge sich etwas erwärmt. Nach eintägigem Stehen wird der reichlich gebildete Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, und auf einem Thonteller getrocknet.

Man erhält einen weissen, krystallinischen Körper, welcher schwefel- und natriumhaltig ist. Derselbe ist mit alkalischer Reaction in Wasser leicht löslich, und durch Zusatz von einer Mineralsäure fällt sofort eine weisse, krystallinische Substanz aus der Lösung. Dieselbe ist schon rein, zur Analyse wurde sie indes aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei man relativ wenig Substanz zurückgewinnt, da sie dadurch zum Theil eine Zersetzung, unter Bildung von in Wasser löslichen Substanzen, erleidet. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches sie sehr hartnäckig zurückhält. Bei den Analysen der wasserhaltigen Verbindung wurden folgende Resultate erhalten.

---

[1]) Michael u. von Schweinitz, Am. Chem. 1887, 221.

0,1497 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1532 Grm. CO_2 und 0,0568 Grm. H_2O.

0,1590 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 43,4 Ccm. N bei 8° und 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $\begin{matrix} CO-NH \\ | \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CNH, H_2O$:	Gefunden:
C	27,47	27,90 %
H	3,82	4,21 „
N	32,06	32,20 „.

Es ist nicht gelungen, das Krystallwasser durch Erhitzen, ohne eine theilweise Zersetzung der Substanz, zu verjagen. Bei 165° blieb noch etwas Wasser zurück, und höher erhitzt, fing die Substanz an sich zu bräunen. Auch durch mehrstündiges Erhitzen im Vacuum auf 165° gelang es nicht, ein vollkommen wasserfreies Präparat zu gewinnen, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

0,2191 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren 0,0263 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_3N_3O_2H_2, H_2O$:	Gefunden:
H_2O	13,74	12,00 %.

Eine Stickstoffbestimmung mit diesem Präparat ergab folgende Zahlen:

0,180 Grm. Substanz gaben 54,4 Ccm. N bei 6° und 759 Mm. Dr.

	Berechnet für $C_3N_3O_2H_2$	Gefunden:
N	37,16	36,76 %.

Aus Lösungen der Alkaliderivate wird das Oxalylguanidin[1]) als ein mikrokrystallinisches Pulver gefällt, das aus heissem Wasser kleine, weisse Prismen bildet. Es ist fast unlöslich in kaltem, und schwierig in heissem Wasser; erleidet beim Erhitzen mit Wasser ziemlich leicht Zersetzung in Oxalsäure und Guanidin. Beim Krystallisiren aus Wasser ist es daher vortheilhafter, nur kleine Mengen auf einmal zu nehmen, um das Lösungsmittel möglichst rasch zum Sieden zu bringen. Bedeutend löslicher ist es in verdünnter Salzsäure, und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen, schiffförmigen Nadeln aus, die sternförmig gruppirt sind. Diese Krystalle stellen, wie es scheint, die wasserfreie Substanz dar, weil eine

[1]) Die Bildung dieser Substanz habe ich schon i. J. 1887 angezeigt (dies. Journ. [2] 35, 458); eine Angabe, die Traube übersehen hat.

Probe derselben, zuvor über Schwefelsäure getrocknet, nur einen minimalen Verlust beim Erhitzen auf 165° erlitt. Das wasserhaltige Oxalylguanidin zeigt ein auffallendes Verhalten beim Erhitzen, da es, auf Platinblech erhitzt, unter Braunwerden und ohne zu schmelzen, sich verflüchtigt, während es im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen unter tiefgehender Zersetzung bei 266°—268° schmilzt. Versucht man dagegen, den Schmelzpunkt in einem offnen Röhrchen zu bestimmen, so erleidet die Substanz bei 320° noch keine Schmelzung, und das gleiche Verhalten zeigt auch das wasserfreie Oxalylguanidin in einem zugeschmolzenen Röhrchen. Der Grund dieses Unterschiedes liegt wahrscheinlich darin, dass beim Erhitzen der wasserhaltigen Substanz im zugeschmolzenen Röhrchen das Wasser auf das Oxalylguanidin bei etwa 265° chemisch einwirkt, so dass es sich eigentlich mehr um einen Zersetzungspunkt als um einen Schmelzpunkt handelt. Durch Erhitzen der Substanz auf 180° im stark luftverdünntem Raum gelingt es, dieselbe sehr langsam zu sublimiren, und man gewinnt dabei stark glänzende, kleine, gut ausgebildete, oktaëdrische Krystalle. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Oxalylguanidin fast unlöslich. Beim Stehen der alkalischen Lösung, oder der wässrigen Lösung des schwefelhaltigen Natriumsalzes, findet auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine Zersetzung statt, unter Bildung von Oxalsäure und Guanidin; das gleiche Verhalten zeigt sich bei längerem Erhitzen des Körpers mit Salzsäure.

Es wurde auch das Verhalten von Oxalsäureäther gegen freies Guanidin untersucht. Eine alkoholische Lösung von Guanidin[1]) erhält man leicht durch Auflösen von Guanidinchlorhydrat in etwa 5 Theilen absoluten Alkohols und Versetzung dieser Lösung, unter Wasserabkühlung, mit der theoretischen Menge alkoholischer Natriumäthylatlösung. Nach kurzem Stehen wird von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, und die auf gleiche Moleküle berechnete Menge Oxalsäureäther zugefügt. Aus der Lösung, die sich etwas erwärmte und mit Wasser abgekühlt wurde, schied sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach einigen Stunden sich nicht vermehrte, und abfiltrirt wurde. Er löste sich bis auf Weniges in kaltem Wasser mit alkalischer Reaction, und

[1]) Durch Eindampfen dieser Lösung im Vacuum erhält man das Guanidin als eine strahlig, weisse, krystallinische Masse.

beim Ansäuern der Lösung mit einer Mineralsäure fiel Oxalylguanidin aus, indem das entsprechende Salz des Guanidins in Lösung blieb. Das auf diese Weise dargestellte Oxalylguanidin hatte die oben angegebenen Eigenschaften, und seine Bildung wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,1964 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 55,9 Ccm. N bei 18,5° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_3N_3O_2H_3, H_2O$:	Gefunden:
N	32,06	32,56 %.

Auch durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf festes Guanidincarbonat lässt sich das Oxalylguanidin darstellen. Es wurde ein Gemenge von 8,1 Grm. Oxalsäureäther, 5 Grm. Guanidincarbonat und 10 Grm. absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sofort eine ziemlich lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand, und das kohlensaure Salz allmählich verschwand, um durch einen andern Körper ersetzt zu werden. Nach zweistündigem Erhitzen wurde heiss abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit etwas heissem Alkohol extrahirt, und der unlösliche Rückstand mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung war schwach alkalisch, und gab eine geringe Fällung von Oxalylguanidin beim Ansäuern; es hatte sich daher nur wenig von dem Guanidinsalz desselben gebildet. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Natronhydrat aufgelöst, und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag bestand aus reinem Oxalylguanidin; es ist aber zu bemerken, dass die Ausbeute höchstens 20 % der Theorie betrug. Das Hauptprodukt der Reaction scheidet sich aus den heissen, alkoholischen Filtraten beim Erkalten ab, und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, gab es bei der Analyse die unten stehenden Zahlen.

0,1602 Grm. Substanz, getrocknet bei 100°, gaben 32,5 Ccm. N bei 10,5° und 754,5 Mm. Druck.

0,1616 Grm. Substanz, getrocknet bei 100°, gaben 33,2 Ccm. N bei 10° und 744 Mm. Druck.

	Berechnet für $\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \vert\\ COO-NH_2C(NH_2)_2\end{matrix}$:	Gefunden:	
N	23,73	24,07	24,16 %

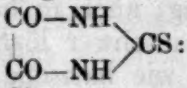
Der Körper ist daher das Guanidinsalz der Aetheroxalsäure. Er stellt schöne, reguläre Würfel dar, die in Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht in heissem, mässig löslich in kaltem Alkohol sind. In Benzol, Chloroform, Essigäther und Aether ist er auch selbst in der Wärme wenig löslich. Langsam erhitzt, fängt er bei etwa 130° an, sich zu zersetzen, so dass ein scharfer Schmelzpunkt nicht auf diese Weise zu beobachten ist; bringt man aber das Röhrchen in auf 132° erhitzte Schwefelsäure und erhitzt nun rasch, so schmilzt er bei

134°—136° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei etwa 165° undurchsichtig wird, und nun bald erstarrt, um jetzt im offnen Röhrchen nicht bei 320° zu schmelzen. Diese Zersetzung wurde genauer verfolgt, indem 3 Grm. der Substanz zuerst auf 135°, dann auf 160°—170° erhitzt wurden. Es wurde wenig Kohlensäure gebildet, und eine aus Wasser und Alkohol bestehende Flüssigkeit destillirte über. Der fast in quantitativer Menge zurückbleibende Rückstand bestand aus wasserhaltigem Oxalylguanidin, wie durch Bestimmung des Schmelzpunktes im zugeschmolzenen Rohr und Vergleichung der andern Eigenschaften bewiesen wurde.

Die Bildung des Oxalsäureäthylguanidins beruht offenbar darauf, dass Wasser bei der Zersetzung des Guanidins abgespalten wird.

Versetzt man eine warme, alkoholische Lösung von Thioharnstoff zuerst mit Natriumäthylat, alsdann mit Oxalsäureäther, die drei Substanzen in äquivalenter Menge angewandt, so merkt man sofort die Bildung einer gelblichen Substanz, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Das Gemenge wurde drei Stunden lang auf 50° erhalten, und beim Erkalten schied sich etwas unveränderter Thioharnstoff ab, welcher abfiltrirt wurde. Das alkoholische Filtrat wurde mit alkoholischem Ammoniak versetzt, und nach eintägigem Stehen wurde die ausgeschiedene krystallinische Substanz abfiltrirt, der Niederschlag in Wasser gelöst, und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Man erhält eine krystallinische Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Dieselbe bildet weisse, prismatische Platten mit schief abgeschnittenen Endflächen, die meist als Kreuzzwillinge vorkommen. Sie ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Eine Stickstoffbestimmung gab eine Zahl, die ziemlich gut mit der für die Thioparabansäure berechneten übereinstimmte.

0,2358 Grm. Substanz gaben 43,5 Ccm. N bei 8° und 753 Mm. Dr.

	Berechnet für  :	Gefunden:
N	21,61	22,08 %.

Versuche mit Malonsäureäthylester.

Zu einer alkoholischen Lösung von Guanidinrhodanid in Natriumäthylat (beide im Molekularverhältniss) wurde die berechnete Menge Malonsäureäther auf einmal hinzugefügt. Fast sofort fing die Lösung an sich zu erwärmen, und ein krystallinischer Niederschlag sich auszuscheiden, dessen Menge nach einigen Minuten so stark zunahm, dass die Flüssigkeit zu einer dicken Masse fast erstarrte. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit etwas Alkohol ausgewaschen

und mit einer grossen Quantität Wasser in der Kälte behandelt, wobei er zum grössten Theil sich auflöste. Der unlösliche Theil löste sich in kalter Natronlauge, und bestand aus Malonylguanidin, vermuthlich aus dem entstandenen Natriumsalz durch Wasser gebildet; man darf daher die alkalische Lösung zum Filtrat zusetzen, und die gesammte Flüssigkeit mit eben genügender Menge von verdünnter Salzsäure ausfällen. Man erhält auf diese Weise eine reine Verbindung; zur Analyse indessen wurde der Körper aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, eine Operation, die mit grossem Verlust an Substanz verbunden ist, da der Körper eine bedeutende Zersetzung unter Bildung von leicht löslichen Produkten erleidet. Die Analysen ergaben folgende Resultate.

0,1474 Grm. Substanz, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 0,2052 Grm. CO_2 und 0,055 Grm. H_2O.

0,1826 Grm. Substanz, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 51,8 Ccm. N bei 15° und 758,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $HN-C\begin{matrix}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{matrix}CH_2$:	Gefunden:
C	37,80	37,96 %
H	3,93	4,15 „
N	33,01	33,16 „.

Der mit Säuren aus seinen Salzen gefällte, oder aus Wasser umkrystallirte Körper enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,2488 Grm. Substanz, an der Luft getrocknet, verloren 0,0316 Grm. H_2O bei 100° im Vacuum.

	Berechnet für $C_4N_3O_2H_5, H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,42	12,70 %.

Mit Säuren gefällt, krystallisirt das Malonylguanidin in weissen, feinen Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Wasser sich als sehr schwach gelblich gefärbte, prismatische Platten mit geraden End- und gestreiften Seitenflächen ausscheiden. Es ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, erleidet aber eine Zersetzung in seine Componenten durch längeres Kochen der Lösung; auch in heissem Cumol, Essigsäure und Nitrobenzol ist es schwer löslich. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure wie basische Eigenschaften, indem sie von mässig concentrirten Mineralsäuren und Alkalien gelöst wird, und aus diesen Lösungen unverändert durch Neutralisiren wieder gefällt wird; sie vermag aber mit organischen Säuren keine Salze zu bilden. Beim Kochen der sauren oder alkalischen Lösungen wird die Verbindung in Malonsäure und Guanidin zerlegt. Weder die wasserhaltige noch die wasserfreie Verbindung schmelzen im zugeschmolzenen Röhrchen bei 310°; auf dem Platinblech stark erhitzt, verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung.

Das Verhalten von Malonsäureäther gegen freies Guanidin wurde ebenfalls untersucht, indem die berechnete Menge

des Aethers zu einer nach dem oben erwähnten Verfahren dargestellten alkoholischen Lösung von Guanidin hinzugefügt wurde. Es entstand fast sofort eine krystallinische Fällung, die nach kurzem Stehen sich so vermehrt hatte, dass die Flüssigkeit fast zu einer festen Masse wurde. Nach eintägigem Stehen waren diese Krystalle in einen dichteren Zustand übergegangen, so dass sie nun nur etwa ein Drittheil von dem Volum des Alkohols einnahmen. Dieselben bestehen aus schlecht ausgebildeten Prismen, meistens mit Endflächen, und sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie stellen das Guanidinsalz des Malonylguanidins dar, wie aus folgender Stickstoffbestimmung hervorgeht.

0,1490 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 56,5 Ccm. N bei 9° und 763 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_4N_3H_5O_2, CN_3H_5$:	Gefunden:
N	45,16	45,42 %.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von Essigsäure, oder neutralisirt man mit Salzsäure, so erhält man das Malonylguanidin im ersten Fall als einen Niederschlag ohne bestimmte krystallinische Form, im letzten Fall als kleine Prismen. Die Entstehung des Malonylguanidins wurde durch einen Vergleich der Eigenschaften, sowie durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen.

Das Malonylguanidin bildet sich ferner beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Malonsäureäther mit festem Guanidincarbonat (beide Substanzen in äquivalenter Menge). Die Entwicklung von Kohlendioxyd geht in diesem Fall bei weitem nicht so rasch vor sich, als bei dem entsprechenden Versuch mit Oxalsäureäther, und sie hörte unter Anwendung von 3 Grm. des Carbonats erst nach achtstündigem Erhitzen auf. Das Produkt wurde heiss filtrirt, der Niederschlag in kaltem Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Sofort schied sich das Malonylguanidin aus, und im Filtrat konnte die Gegenwart von Guanidin durch Goldchlorid nachgewiesen werden; neben den charakteristischen Krystallen des Guanidindoppelsalzes waren aber anders geformte, grosse, gelbe Krystalle zu bemerken. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat lieferte beim Concentriren eine zweite Verbindung, die vielleicht dem Körper, welcher bei dem analogen Versuch mit Oxalsäureäther entsteht, entspricht, er wurde aber nicht weiter untersucht. Eine Stickstoffbestimmung des Malonylguanidins ergab folgendes Resultat.

0,1278 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 35,5 Ccm. N bei 10° und 751 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	33,06	32,84 %.

Entsprechend dem Verhalten von Harnstoff gegen Natriummalonsäureäther, wobei das Natriumsalz der Barbitursäure sich

bildet[1]), verhält sich der Thioharnstoff. Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 10 Grm. Natriummalonsäureäther, nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren bereitet, wurde eine heisse, alkoholische Lösung von 4,75 Grm. Thioharnstoff zugesetzt und die Lösung etwa zwei Stunden lang auf 80° erhalten. Nach dem Erkalten wurde von dem ausgeschiedenen Natriumderivat abfiltrirt, und dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet weisse, dünne, rhombische Platten, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser ziemlich löslich sind, indessen weniger löslich als das Natriumderivat der Barbitursäure. Das Salz enthält Krystallwasser.

0,3733 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,0662 Grm. H_2O bei 110°.
0,3071 Grm. Salz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1274 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_4N_2SO_2H_2Na, 2H_2O$:	Berechnet für $C_4N_2SO_2H_3Na$:	Gefunden:
H_2O	17,82	—	17,73 %
Na	—	13,85	13,45 „ .

Wird das Natriumsalz in warmem Wasser aufgelöst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fällt beim Abkühlen die Thiobarbitursäure als krystallinischer Niederschlag aus. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, und erhält sehr schwach gelblich gefärbte, sechsseitige, flache Blätter, die oft sternförmige Gruppen bilden. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und leicht in heissem Wasser löslich. Ein eigentlicher Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten, wenn man die Substanz allmählich erhitzt, da sie bei 220° sich zu zersetzen anfängt; bringt man indessen das Schmelzpunktröhrchen in auf 230° erhitzte Schwefelsäure, und erhitzt dieselbe rasch, so findet bei 235° Schmelzen unter Zersetzung statt. Der Malonylthioharnstoff verhält sich wie eine ziemlich starke Säure, indem er sich nicht allein in Alkalien auflöst, sondern auch in wässrigen kohlensauren Alkalien, unter Kohlensäureentwicklung; Essigsäure fällt ihn nicht aus solchen Lösungen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge erleidet er eine Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und Malonsäure. Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

0,1825 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 30,9 Ccm. N bei 18,5° und 753,5 Mm. Druck.
0,1552 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,2536 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $CH_2\langle{}^{CO-NH}_{CO-NH}\rangle CS$:	Gefunden:
N	19,43	19,44 %
S	22,22	22,45 „ .

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 35, 456. Die Bildung der Thiobarbitursäure ist ebenfalls dort angeführt.

Versuche mit Bernsteinsäureäthylester.

Zu einer absoluten alkoholischen Lösung von gleichen Molekülen Guanidinrhodanid und Natriumäthylat wurde die berechnete Menge Bernsteinsäureäther auf einmal zugesetzt, und die Lösung etwa eine Woche lang sich selbst überlassen. Nach kurzem Stehen beginnt Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der erst nach viertägigem Stehen sich nicht vermehrte. Er wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, die natriumhaltige Substanz (eine Bestimmung des bei 100° getrockneten Körpers ergab 7,2% Na) in Wasser aufgelöst, und die Lösung schwach mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden dreimal aus heissem Wasser krystallisirt; sie bilden weisse, prismatische Nadeln mit schiefen Endflächen, die bei 190°—191° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind ziemlich leicht in heissem, bedeutend weniger löslich in kaltem Wasser. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,1961 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 36,8 Ccm. N bei 12° und 764 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_7O_3N_3H_{13}$:	Gefunden:
N	22,46	22,39 %.

Die Formel $C_7O_3N_3H_{13}$ könnte der Constitution

$$CH_2-COOC_2H_5$$
$$|$$
$$CH_2-CO-NH-C(N_2H_3)$$

entsprechen, indessen spricht der hohe Schmelzpunkt des Körpers gegen diese Auffassung. Da der Stickstoffgehalt eine Ringbildung bei dieser Reaction ausschliesst, so wurde der Körper nicht weiter untersucht.

Um das Verhalten von Bernsteinsäureäther gegen freies Guanidin zu untersuchen, wurde eine alkoholische Lösung desselben aus dem Chlorhydrat dargestellt, und die äquivalente Menge des Esters zugefügt. Die Reaction geht langsam vor sich, indem eine krystallinische Ausscheidung allmählich stattfand, die erst nach mehrtägigem Stehen sich nicht vermehrte. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Alkohol wurde mit einer Probe der bei 100° getrockneten Substanz eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

0,1330 Grm. Substanz gaben 36,5 Ccm. N bei 4° u. 766,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{23}N_9O_6$:	Gefunden:
N	33,71	33,99 %.

Der Körper bildet kleine, derbe Prismen, die in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich sind, und nicht bei 300° schmelzen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einer eben genügenden Menge verdünnter Salzsäure, so fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, den man zur Reinigung

zweimal aus wenig heissem Wasser krystallisirte; bei der Analyse ergab er die folgenden Zahlen.

0,1560 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 34,2 Ccm. N bei 7° und 760 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_5H_9N_3O_3$:	Gefunden:
N	26,41	26,59 %.

Dieser empirischen Formel entspricht die Constitution:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COONH-C=N_2H_3 \end{matrix},$$

wonach der Körper das saure Guanid der Bernsteinsäure darstellt, während die oben beschriebene Muttersubstanz, $C_{11}H_{23}N_9O_6$, das zugehörige Guanidinsalz von der Constitution

$$\left(\begin{matrix} CH_2-COO \\ | \\ CH_2-COONH-C=N_2H_3 \end{matrix}\right)_2 \begin{matrix} H_2N \\ \diagdown \\ H_2N \end{matrix} \diagup C=(NH),$$

ist. Die Verbindung bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse, meist concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 184°—185° schmelzen. In heissem Wasser ist sie leicht, auch in kaltem ziemlich löslich, in Alkohol, kalt wie heiss, ist sie schwer löslich.

Die Einwirkung von mit absolutem Alkohol verdünntem Bernsteinsäureäther auf Guanidincarbonat geht langsam vor sich, und bei Anwendung von 3 Grm. des Salzes musste 12 Stunden lang auf dem Wasserbade, bis zur völligen Zersetzung desselben, erhitzt werden. Da beim Erkalten sich keine Krystalle ausschieden, wurde die Lösung im Vacuum eingeengt, wobei sich grosse Krystalle allmählich absetzten. Dieselben wurden mit heissem Alkohol extrahirt, wobei wenig von einer schwer löslichen Substanz zurück blieb, und dann zweimal aus wenig desselben Lösungsmittels umkrystallisirt.

0,1602 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 27,8 Ccm. N bei 12° und 767,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $\begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 \\ \vert \\ CH_2-COONH_2-C=N_2H_3 \end{matrix}$:	Gefunden:
N	20,49	20,80 %.

Es hatte sich demnach, analog dem Verhalten des Oxalsäureesters, das Guanidinsalz der Aetherbernsteinsäure gebildet. Dasselbe bildet grosse, durchsichtige Prismen, die sehr löslich in Wasser und heissem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Alkohol sind. Es schmilzt unverändert bei 136°—138°, indessen ist der Schmelzpunkt kein scharfer, da es schon bei 130° zusammenzusintern anfängt.

Wie bei den früheren Versuchen mit Harnstoff zeigen auch die oben beschriebenen Versuche mit Guanidin, sowie seinen Salzen, in welchem bedeutenden Masse die Austauschfähigkeit des Aethoxyls mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der

homologen zweibasischen Säureäthylester abnimmt. Bei solchen Reactionen lässt sich denken, dass der Säureester aus dem negativen Aethoxyl und dem relativ positiven Säureradical besteht. Es sollte sich daher in Betreff der Reactionsfähigkeit des Aethoxyls die gleiche Regelmässigkeit vorfinden, die bei den Alkylhalogenen stattfindet[1]), daher je relativ positiver der mit Aethoxyl verbundene Kohlenstoff ist, desto träger wird sich die erste Gruppe gegen andere Radicale austauschen. Um ein Beispiel zu geben, sollte bei den Estern der Butter- und Isobuttersäure das Aethoxyl der ersten Verbindung sich leichter austauschen als das des zweiten Körpers, oder, bei zweibasischen Säuren, wird der Aethylester der Bernsteinsäure reactionsfähiger sein, als der der Brenzweinsäure.

Anwendung des Guanidinrhodanids zur Synthese von Guanidinderivaten.

Das in Alkohol leicht lösliche Guanidinrhodanid eignet sich nicht zur Darstellung von Guanidinderivaten; löst man es aber in einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge von Natriumäthylat auf, so zeigt eine solche Lösung die Reactionsfähigkeit des freien Guanidins, und es wurden, um die Brauchbarkeit einer solchen Lösung zu beweisen, einige Synthesen damit ausgeführt.

Nach Jäger[2]) gelingt es nicht, mit Guanidinrhodanid und Acetessigäther das Imidomethyluracil darzustellen. Bringt man die auf gleiche Moleküle berechnete Menge Acetessigäther in die Guanidinrhodanid-Natriumäthylatlösung, so findet beträchtliche Erwärmung statt, und ein krystallinischer Niederschlag wird allmählich abgesetzt. Derselbe wurde nach 24 Stunden abfiltrirt (er enthält etwas Schwefel und 1,1 % Natrium), in heissem Wasser gelöst, und die Lösung schwach angesäuert. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die aus reinem Methylimidouracil bestehen.

0,2036 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 57,5 Ccm. N bei 12° und 766,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_5H_7N_2O$:	Gefunden:
N	33,6	38,9 %.

Die Eigenschaften des Körpers stimmen in jeder Beziehung mit denen der von Jäger beschriebenen Verbindungen bis auf den Schmelzpunkt, welcher nach ihm bei 270° liegt, während Curatolo[3]) denselben zu 292°—294° angiebt. Mein Präparat

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 37, 523.
[2]) Ann. Chem. 262, 366.
[3]) Gazz. 20, 585. Ich möchte hervorheben, dass Alloxan leicht auf Guanidin unter Bildung einer krystallinischen Verbindung einwirkt, deren Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

schmolz beim allmählichen Erhitzen bei 296°, fing aber schon bei 270° an braun zu werden; brachte man indes das Röhrchen in auf 295° erhitzte Schwefelsäure, und erhitzte man schnell, so schmolz er bei 298°—299°. Eine Probe der Substanz, nach Jäger dargestellt, zeigte denselben Schmelzpunkt.

Ebenso wenig wie Acetessigäther, wirkt Phenylsenföl auf Guanidinrhodanid, fügt man es zu dem Natriumäthylatgemisch, so erwärmt sich die Lösung gelinde, wird etwas röthlicher, und nach kurzem Stehen fängt ein krystallinischer Körper an sich auszuscheiden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ziemlich grosse Prismen, die bei 175°—176° schmelzen, und identisch mit dem von Bamberger[1]) durch Erhitzen von Phenylsenföl und Guanidincarbonat erhaltenen sogenannten Guanylphenylthioharnstoff[2]) sind. Im alkoholischen Filtrat bleibt noch etwas von dem Körper in Lösung, den man durch Fällen mit Wasser gewinnen kann.

Analog dem Phenylsenföl verhält sich das Phenylisocyanat gegen das Guanidinäthylatgemisch, nur ist die Einwirkung bedeutend heftiger, indem bei schnellem Zusatz die Lösung fast zum Kochen kommt. Es schied sich bald ein Oel aus, das nach kurzem Stehen fest wurde. Zur Analyse wurde der Körper dreimal aus Weingeist umkrystallisirt.

0,2309 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5142 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O.

0,1604 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 32,2 Ccm. N bei 10° und 749,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5O_2$:	Gefunden:
C	60,62	60,72 %
H	5,00	5,46 „
N	23,57	23,71 „ .

Der Körper bildet weisse, kleine, dünne Prismen mit schief abgeschnittenen Enden, die bei 174°—175° schmelzen. Er ist schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, und besitzt keine basischen Eigenschaften. Bei der Bildung desselben haben 2 Mol. Phenylisocyanat auf 1 Mol. Guanidin eingewirkt; dem Körper kommt die Constitution

$$HN=C\begin{matrix}NH-CONHC_6H_5\\NH-CONHC_6H_5\end{matrix}$$

zu, und demnach ist es Biphenylcarbaminylguanidin.

Versetzt man die Guanidin-Aethylatlösung mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen Lösung von Phtalsäureanhydrid, so scheidet sich sofort reichlich ein krystallinischer

[1]) Ber. **13**, 1581.

[2]) Der Name Guanylphenylthioharnstoff ist offenbar nicht richtig gebildet, mehr der Constitution entsprend wäre der Name Phenylthiocarbaminylguanidin.

Niederschlag aus. Derselbe enthält eine geringe Menge von Natrium, wurde aber durch zweimaliges Krystallisiren aus heissem Wasser im reinen Zustand erhalten. Er bildet glänzende, rhombische Prismen mit Domen, die bei 202°—203° schmelzen. In kaltem Wasser ist er wenig, leicht in heissem Wasser löslich. Nach der Analyse stellt er das saure Guanid der Phtalsäure dar.

0,2321 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4467 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO-NH-C=N_2H_3\end{cases}$:		Gefunden:
C	52,18	52,46 %
H	4,34	4,80 „ .

Analog dem Verhalten von Benzil gegen Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat[1]), verhält es sich gegen die Guanidin-Aethylatlösung, nur wurde in diesem Fall das Verhältniss von zwei Molekülen Natriumäthylat zu einem Molekül Benzil angewandt. Das Benzil löst sich bedeutend leichter in diesem Gemisch als in Alkohol, und nach eintägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure in der Kälte extrahirt, wobei er zum grössten Theil in Lösung geht. Beim Versetzen des Filtrats mit Ammoniak fällt ein krystallinischer Niederschlag, der zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,2173 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5749 Grm. CO_2 und 0,1053 Grm. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_5-CO\\C_6H_5-C=N-C=N_2H_3\end{matrix}$:		Gefunden:
C	71,71	72,09 %
H	5,17	5,37 „ .

Der Körper bildet weisse Platten, die stark auf Platinblech erhitzt schmelzen; der Schmelzpunkt liegt aber über 300°. In Wasser ist er wenig löslich, ziemlich leicht aber in heissem Alkohol. Gegen Mineralsäuren verhält er sich wie eine Base, indem er leicht davon aufgenommen wird, und Alkalien fällen die unveränderte Substanz aus diesen Lösungen.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu beweisen, dass Guanidinrhodanid in Gegenwart von Natriumäthylat sich wie eine Lösung der freien Basis, oder in manchen Fällen noch reaktionsfähiger verhält.

Bonchurch, Isle of Wight.

---

[1]) Michael u. Schneider, Am. Chem. J. 9, 221.

Kühler für Laboratorien;

von

Dr. J. Walter.

Um für manche Laboratoriumsarbeiten, z. B. da, wo in eine kochende Flüssigkeit zeitweise eine feste Substanz eingetragen werden soll, einen bequemeren Kühler als den überall anwendbaren Liebig'schen zu haben, benutzte ich zuerst Kühlröhren[1]; dabei wird ein in die Dämpfe gehängtes Glasrohr mit Wassercirculation verwendet. Später vergrösserte ich die Kühlfläche dieser Vorrichtung, indem ich die glatte Röhre durch eine Anzahl Kügelchen ersetzte[2]; die Leistungsfähigkeit war dadurch ganz bedeutend vermehrt worden, aber in unliebsamer Weise auch die Zerbrechlichkeit. Doch man arbeitet ja nicht immer mit Substanzen, die nur mit Glas in Berührung kommen dürfen, bei sehr vielen Anwendungen kann man ebenso gut Metall nehmen. Die ursprüngliche Form der Kühlröhren in Metall ausgeführt wird, sammt Wasserfüllung, verhältnissmässig schwer; Kugelröhren sind nicht leicht aus Metall herzustellen, besonders nicht ohne viele Löthstellen, besser entspricht deshalb die Sternform. Fig. 1 zeigt den Querschnitt durch einen solchen Kühler; um eine regelmässige Wasservertheilung zu erhalten, muss der obere Theil, in welchem Wasserein- und -ausströmung in gleicher Weise erfolgt, wie bei meinem kleinen Kugelkühler[2],

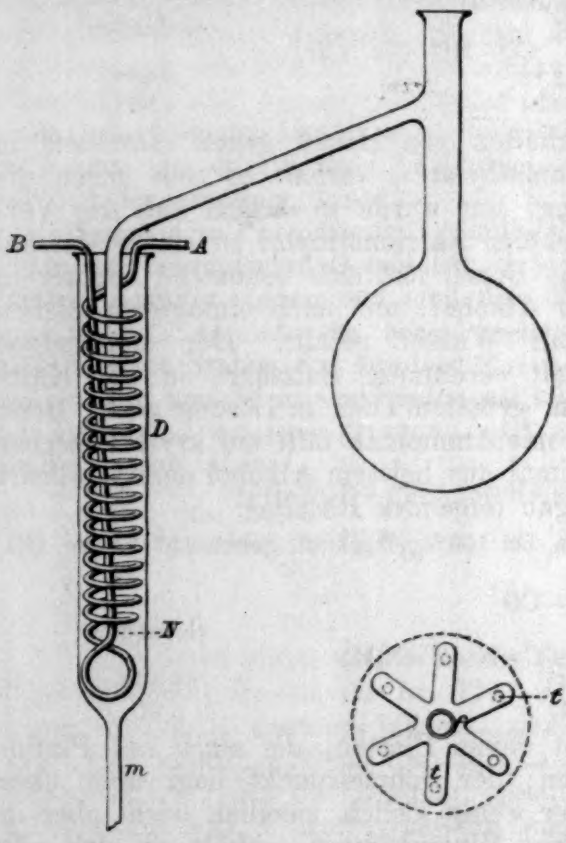


Fig. 2. Fig. 1.

[1]) Wie in meiner Dissertation, 1881 S. 26, und Dingler, Polyt. Journ. 251, 369 angegeben.

[2]) Dies. Journ. [2] 34, 428.

einen verkehrt stehenden Trichter bilden, dessen grössere Oeffnung durch einen Boden geschlossen wird, der mit so vielen kleinen Löchern, möglichst nahe an der Peripherie, versehen ist, als der Stern Arme hat, sowie einen etwas grösseren centralen für das durchgeführte Röhrchen *f*. Auf den Trichterboden wird das Sternrohr so gelöthet, dass die dem Wasserdurchgang dienenden Löcher *t* innerhalb zu liegen kommen. Das sternförmige Mantelrohr ist aus einem glatten oder fein gerippten Blechstück gebogen und hat nur eine Längsnaht; unten ist ein Boden eingelöthet, eben mit dem Mantel, wenn es auf die Art des Abtropfens der condensirten Flüssigkeit nicht ankommt, etwas versenkt, wenn am Umfange, mit kleinem Conus versehen, wenn es in der Mitte erfolgen soll, je nachdem das Eine oder Andere für Extractionsapparate erwünscht ist.

Die Condensation durch solche Sternkühler ist, selbst bei kleinen Dimensionen, eine recht gute, aber die Herstellung[1]) derselben nicht besonders einfach und zudem sind ausgedehnte Löthstellen vorhanden, die sich im Gebrauch manchmal als sehr unangenehm erwiesen. Den nach dieser Richtung gestellten Anforderungen wird durch die Kühlerform, wie sie in Fig. 2 skizzirt ist, besser entsprochen; ein dünnes Metallröhrchen wird zu einer Spirale gewunden, deren äusserer Durchmesser dem Kolbenhals oder der Glasröhre angepasst ist, in welcher sie Verwendung finden soll. Für einen kleinen Kühler (Fig. 2) sind 120 Cm. Metallröhrchen erforderlich; ich benutze solche aus Kupfer von 3 Mm. äusserem und 2 Mm. innerem Durchmesser. Durch Umbiegen über eine Glasröhre stellt man zunächst die untere Schlinge her, legt hierauf den Theil *NB*, welcher in der Mitte gerade durchgehen soll, in eine Glasröhre, deren äusserer Durchmesser dem inneren der zu bildenden Spirale entspricht, und wickelt den längeren Theil des Metallröhrchens auf die Glasröhre. Die Windungen kann man auch enger aneinanderlegen als skizzirt ist, um damit die Vorrichtung, bei gleicher Kühlfläche, noch weiter zu verkürzen oder auf die gleiche Länge ein längeres Röhrchen aufzuwickeln und die Kühlfläche zu vergrössern. Ausser der Schlinge geht die Herstellung ganz gut, doch diese knickt gern ein, Ausfüllen mit Harz, Schellack etc. — durch Aufsaugen des möglichst stark erhitzten Harzes mit der Pumpe in das vorher genügend erwärmte Röhrchen — Ausschmelzung und Reinigung mit einem Lösungsmittel nach dem Biegen erleichtert die Sache. Mit

---

[1]) Blos aus Sternmantel und zwei beiderseitig angelötheten, platten Röhren bestehend, eignet er sich als sehr wirksamer Luftkühler besonders da, wo Substanzen durch die Dämpfe anderer auf constante Temperatur erhitzt werden, wie bei Wassertrockenschränken, V. Meyer'schen Tiegeltrocknern etc.

den beiden rechtwinkelig umgebogenen Enden auf dem Kolbenhals ruhend, hängt die Spirale in diesen hinein, wenn sie als Rückflusskühler für einen Kolben benutzt wird; das Wasser tritt bei *A* ein. Ist der Kolbenhals ziemlich weiter als eine eben vorhandene Kühlspirale, so wirkt diese schlecht; in diesem Fall hängt man dieselbe in eine passende Glasröhre und befestigt mit Stopfen, entweder nach abwärts gerichtet in den Hals oder nach aufwärts, über demselben; auf letztere Weise verfährt man ebenfalls bei zu engem Kolbenhals, unter Verwendung eines unten entsprechend ausgezogenen Glasrohres.

Ausser derartigen Anwendungen eignen sich die Kühlspiralen, wegen ihrer Leistungsfähigkeit im Verhältniss zu Grösse und Gewicht, besonders auch für die verschiedenen in den Laboratorien benutzten Extractionsapparate, von denen ich nur einige Beispiele anführen will, wie sie mir eben zur Hand sind. So braucht bei dem Soxhlet'schen[1]) nur das Glasrohr, welches die Substanz aufnimmt, nach oben länger genommen zu werden, um direct eine solche Spirale einhängen zu können; in gleicher Weise bei den Apparaten nach Scheibler[2]), Flückiger[3]) und der durch Boesneck[4], veränderten Rempel'schen[5]) Form. Für letztere selbst wäre es nicht so geeignet, denn, indem das birnförmige Glasgefäss durch ein daran befestigtes Rohr nach oben verlängert wird, erschwert man das Einbringen der Filtrirbaumwolle. Bei den Extractionsapparaten mit separatem, patronenförmigem Einsatzrohr für die Substanz nimmt man dieses etwas länger als gewöhnlich, erweitert ein wenig dessen oberen Rand und lässt die Spirale mit einigen Windungen hineinreichen, während sich deren oberer Theil in dem verlängerten Mantelrohre befindet, dieses aber nicht berühren darf, wenigstens nicht unten in jener Zone, in welcher der grösste Theil der Condensation stattfindet. So bei den Apparaten nach Tollens[6]), Förster[7]), Frühling[8]); wird in jenem von Schwarz[9]) die sonst kurze obere, als Vorstoss für die Kühler dienende Glasröhre länger genommen, so kann die Kühlspirale hier eingehängt werden, ähnlich bei der Drechsel'schen[10]) Extractionsvorrichtung durch Anschmelzen einer entsprechend weiten Glasröhre an die obere Kugel statt des seitlichen Ansatzes. Kork- und Gummistopfenverbindungen werden bei allen Ex-

---

[1]) Wie er z. B. im Muspratt 4. Aufl. 3, S. 530 oder Dammer's Lexikon 1886, S. 589 abgebildet ist.
[2]) Dammer's Lexikon 1886, S. 792.
[3]) Fresenius, Z. anal. Ch. 1890, S. 64.
[4]) Chemiker-Zeit., 1887, S. 1600.
[5]) Das. S. 937.
[6]) Fresenius, Z. anal. Ch. 17, 320.
[7]) Das. 1888, S. 30.
[8]) Zeitschr. f. angewandte Chemi, 1889. S. 242.
[9]) Fresenius, Z. anal. Ch. 1884, S. 369.
[10]) Das. 1877, S. 414.

tractionsapparaten möglichst vermieden und oft lieber eingeschliffene Kühler verwendet; unter Benutzung einer Kühlspirale wird der gleiche Zweck einfacher erreicht.

In den angeführten Beispielen wurde diese neue Kühlerform für Rückfluss gebraucht, in einigen Fällen eignet sie sich aber auch recht gut für Destillationen; so zur Untersuchung von Handelsprodukten durch Fractionirung, wofür man einen leichten, compendiösen Apparat immer beisammen haben will. Der nach abwärts gebogene Theil des Fractionirkölbchenrohres (Fig. 2 S. 44) reicht durch einige Windungen in die Spirale, indem das mittlere Röhrchen etwas seitwärts gedrückt wird; der Wassereinfluss erfolgt durch *B*. Ein Verschluss der Glasröhre *D*, welche den Mantel des Kühlers bildet, ist oben nicht nöthig, wenn der untere Theil so eng ausgezogen ist, dass er während der Destillation immer durch einen Flüssigkeitstropfen verschlossen bleibt, also keine Luftströmung und dadurch bewirktes Fortführen der Dämpfe stattfinden kann. Kühler und Kölbchen werden von dem gleichen leichten Stative getragen.

Ist für eine Trennung durch fractionirte Destillation einmal ein Dephlegmator erwünscht, so lässt sich die Metallröhrchenspirale in der Weise hierfür benützen, dass man sie in den extra lang angefertigten Hals des Fractionirkölbchens oder in ein Aufsatzrohr hängt, oben mit dreifach durchbohrtem Stopfen — für Thermometer und die beiden Spiralenden — schliesst und Luft, im Gegenstrom zu den aufsteigenden Dämpfen, durchsaugt resp. durchbläst oder auch kaltes oder erwärmtes Wasser in sehr langsamem Strom durchleitet.

Soll, während eine Kühlspirale in dem Kolbenhalse hängt, eine Flüssigkeit zutropfen, so biegt man die untere Schlinge seitlich aus, dass sie mehr an die Wandungen zu liegen kommt und führt das Rohr des Tropftrichters in der Mitte durch oder lässt, wenn die Windungen hierfür zu eng sind, offen oder geschlossen in eine durchgehende Trichterröhre tropfen.

Wie schon oben bemerkt, eignen sich Kühlspiralen mit kleinen Windungsdurchmessern nicht direct für grosse Kolben mit weiten Hälsen; hat man öfters mit solchen zu arbeiten, so empfiehlt es sich, hierfür weitere, am besten Doppelspiralen anzufertigen, bei denen der innen sonst gerade durchgehende Röhrchentheil auch zu einer Spirale gewunden ist. Zur Herstellung dieser Form werden die engeren Windungen auf einen hohlen oder massiven Kern nach abwärts gewickelt und über diese eine passende Glasröhre geschoben, die als Kern dient für die aufsteigenden Windungen. Bei einem solchen Kühler ist genügend Innenraum vorhanden, um Tropftrichter, Thermometer, Gaszuleitung oder auch eine etwas weitere Glasröhre einzuführen, letztere zum Eintragen fester Substanzen, wie

Zinkstaub, Natrium etc., durch dieselbe. Die Kühlspiralen können noch eine etwas veränderte Gestalt dadurch erhalten, dass man zuerst abwärts windet, eine Schlinge biegt und die steigenden Windungen in die Zwischenräume der vorhergehenden legt. Bei diesen letztgenannten beiden Formen verzichtet man auf eine richtige Gegenstromkühlung, doch beeinflusst dies den Kühleffect nicht besonders, wenn der Wasserdurchgang genügend rasch erfolgt. Führen die Wasserleitungen Unreinigkeiten mit, Rost, Hanf, Minium etc., wie es häufig der Fall ist, so verstopft sich eine solche Kühlspirale leicht; zur Vermeidung dieses Uebelstandes bringt man eine ausgezogene Glasröhre in der Zuleitung an, deren Spitze eine etwas kleinere Oeffnung hat als das Röhrchen. Verwendet man einen oder mehrere dieser Kühler immer am gleichen Platz, so schaltet man einen kleinen Siebtopf, wie er vor Streudüsen gebraucht wird, in die Leitung ein und führt dieselbe von da bis zur Verbrauchsstelle in Kupfer oder Blei aus; dieser Schutz ist übrigens nicht bloss hier, sondern bei vielen anderen, besonders Glasapparaten mit feinen Wasserdurchgängen — Wasserstrahlpumpen — recht nützlich, er verhütet manches ärgerliche, oft im ungelegensten Moment eintretende Versagen.

Kupfer kann als Material für die Kühlspiralen nur einem beschränkten Verwendungskreise genügen; dieser erweitert sich durch Verzinnen oder Vernickeln und damit dürfte fast allen Anforderungen entsprochen sein, die an einen Kühler für Extractionsapparate gestellt werden. Zinnröhrchen konnte ich mir nicht genügend dünn verschaffen, und solche aus Blei-Zinnlegirung auch nicht unter 6 Mm. Durchmesser; daraus gefertigte Spiralen deformiren leicht. Besonders käme noch Silber in Betracht, und da, wo der Preis weniger berücksichtigt zu werden braucht, Platin; die Herstellung aus letztgenanntem Metall bietet nach eingezogenen Erkundigungen keine Schwierigkeit. Vielleicht wäre auch eine Feuerversilberung oder Vergoldung für viele Arbeiten genügend haltbar, oder mit Platin, Silber oder Gold plattirte Kupferröhrchen. Wenn für einen bestimmten Zweck keine Röhrchen von genügend kleinem Durchmesser aus dem gewünschten Metall erhältlich sind, können auch etwas weitere genommen werden, indem man dieselben zuerst gleichmässig abflacht, ihnen einen kettengliedförmigen Querschnitt giebt, mit geschmolzenem Harz ausfüllt und dann so aufwindet, dass eine der flachen Seiten auf den Kern zu liegen kommt. Aus Glas hergestellt, ist die Spirale nicht haltbar und kann höchstens als Dephlegmator, unter Luftdurchleitung, benutzt werden.

Basel, im December 1893.

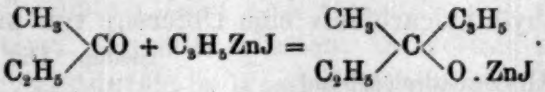
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

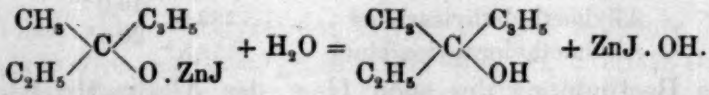
58. Ueber Allylmethyläthylcarbinol und das daraus sich bildende Heptylglycerin;

von

Nicolaus Saytzeff.

Das Allylmethyläthylcarbinol wurde nach der synthetischen Methode von M. und A. Saytzeff[1]), durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Methyläthylketon, dargestellt. Die Wechselwirkung der genannten Substanzen und die darauf folgende Zersetzung des Produktes mit Wasser geschah nach folgenden Gleichungen:





Zur Reaction wurden auf 300 Grm. Methyläthylketon 750 Grm. Jodallyl, statt der theoretischen 700 Grm., genommen. Das Gemisch dieser Substanzen wurde durch einen Hahntrichter tropfenweise auf frischgeglühtes gekörntes Zink, welches sich in einer mit Eiswasser abgekühlten Retorte befand, gegossen. Nachdem das ganze Gemisch in die Retorte eingeführt war, wurde der Inhalt nach einiger Zeit mit einem Holzspan umgerührt und bis zum nächsten Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Produkt mit Wasser zersetzt und so lange destillirt, als noch Oeltropfen übergingen. Das hierbei gewonnene Oel wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Aus der wässrigen Lösung wurden, nach Hinzufügen von Pottasche, ca. 70 Grm. unveränderten Methyläthylketons abgeschieden. Beim Fractioniren des Oels wurden 70 Grm. Carbinol erhalten, welcher zwischen 135°—145° überging.

[1]) Ann. Chem. 185, 151.

Nach wiederholtem Fractioniren der letzten Portion wurden 20 Grm. eines Alkohols erhalten, welcher beim Eintauchen des Thermometers in die Dämpfe und bei 753 Mm. Druck zwischen 138,5°—139,5° siedete. Die Analyse dieser Portion gab, wie aus Nachstehendem ersichtlich, auf die Zusammensetzung des Allylmethyläthylcarbinols gut stimmende Resultate.

1. 0,1460 Grm. der Subst. gaben 0,3940 Grm. CO_2 u. 0,1620 Grm. H_2O.
2. 0,1605 Grm. der Subst. gaben 0,4335 Grm. CO_2 u. 0,1780 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{14}O$:
	1.	2.	
C	73,59	73,66	73,68 %
H	12,33	12,32	12,28 „.

Das Allylmethyläthylcarbinol stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem, etwas an Terpentin erinnernden Geruch dar. Sein Siedepunkt liegt bei 139°. Mit dem Siedepunkte der Homologen verglichen, zeigt die Siedetemperatur des Allylmethyläthylcarbinols eine Differenz von ungefähr 20°.

	Siedep.	Diff.
Allyldimethylcarbinol	119,5°	
		19,0°
Allylmethyläthylcarbinol . . .	139,0°	
		20,5°
Allylmethylpropylcarbinol . .	159,5°	

Die Bestimmung des spec. Gew. des Allylmethyläthylcarbinols, welche mit dem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	8,7870	Grm.
„ „ „ „ 20°	8,7760	„
„ „ Alkohols „ 0°	7,5450	„
„ „ „ „ 20°	7,3995	„
Spec. Gew. des Alkohols bei 0° } bez. auf Wasser bei 0°	0,85865	„
„ „ „ „ „ 20° }	0,84209	„
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ 20°	0,84315	„

Der Essigäther des Allylmethyläthylcarbinols wurde durch Erwärmen des Alkohols mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhalten. Sein Siedepunkt liegt zwischen 158°—160°, und bei der Bestimmung des spec. Gew. ergab sich Folgendes:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025	Grm.
„ „ „ „ 20°	0,9985	„
„ „ Aethers „ 0°	0,8965	„
„ „ „ „ 20°	0,8785	„
Spec. Gew. des Aethers bei 0°, bez. auf Wasser bei 0° .	0,8943	„
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ 0° .	0,8763	„
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ 20° .	0,8798	„

Das Heptylglycerin wurde aus Allylmethyläthylcarbinol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, nach dem Verfahren von G. Wagner, dargestellt. Zur Reaction wurden 29 Grm. Alkohol und die gleiche Menge Kaliumpermanganat genommen, und die Oxydation in 1procent. wässriger Lösung ausgeführt. Der Alkohol wurde mit 500 Grm. Wasser gemischt, zum Abkühlen einige Stückchen reinen Eises hinzugesetzt, und dann zu diesem Gemisch die Auflösung des Kaliumpermanganats in 2400 Grm. Wasser in kleinen Portionen und unter Umrühren hinzugegossen. Nach Entfärben der Lösung wurde die Flüssigkeit von den Manganoxyden abfiltrirt, mit CO_2 gesättigt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das Glycerin wurde dem Rückstande mit Alkohol entzogen. Da das auf solche Weise erhaltene Glycerin schwach saure Reaction zeigte, so wurde es mit geringer Menge $BaCO_3$ behandelt und mit Aether, worin es sich ziemlich leicht löst, extrahirt. Auf solche Weise wurden 20 Grm. Glycerin erhalten, in Gestalt einer dicken, farblosen Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Analyse des Glycerins gab folgende Zahlen:

0,1435 Grm. der Subst. gaben 0,2975 Grm. CO_2 u. 0,1435 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{16}O_3$:
C	56,54	56,75 %
H	11,11	10,81 „.

Der Essigsäureäther des Glycerins wurde durch Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid (bei 120°) erhalten. Das überschüssige Anhydrid und die Essigsäure wurden durch Abdampfen im Wasserbade entfernt, der Rückstand in kaltem Wasser aufgelöst und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers wurde der Ester im evacuirten Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,1840 Grm. Subst. gaben 0,3840 Grm. CO_2 u. 0,1355 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$:
C	56,91	56,94 %
H	8,18	8,03 „.

Der Ester des Glycerins ist eine in Alkohol und Aether leicht und in Wasser schwerer lösliche Flüssigkeit.

Bei der Oxydation des Allylmethyläthylcarbinols unter den oben angegebenen Umständen wird noch in geringer Menge eine Säure erhalten, wahrscheinlich die Methyläthyläthylenmilchsäure, doch wurde dieselbe wegen Mangels an Material nicht untersucht.

59. Ueber Allylmethylhexylcarbinol und das daraus sich bildende Hendecatylglycerin;

von

Al. Bojanus.

Durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf gemischte, das Radical Methyl enthaltende Ketone wurden bis jetzt die zwei einfachsten Alkohole: Allylmethylpropylcarbinol von A. Semljanitzin[1]) und Allylmethyläthylcarbinol von N. Saytzeff[2]) erhalten. In der Absicht, die Anwendbarkeit dieser Reaction auch bei gemischten Methylketonen mit einem complicirteren Radical zu prüfen, unternahm ich auf Vorschlag des Herrn Prof. Alexander Saytzeff die Untersuchung mit Methylhexylketon.

Zur Reaction wurden 98 Grm. Methylhexylketon und 130 Grm. Jodallyl genommen, die tropfenweise in eine Retorte mit frischgeglühtem Zink, unter Abkühlung der Retorte mit Eiswasser, gebracht wurden. Nachdem das Gemisch auf das Zink gegossen war, wurde die Retorte etwa 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur in Ruhe gelassen, worauf die erhaltene jodzinkorganische Verbindung mit einem Holzspahn durchgerührt und mit Wasser zersetzt wurde. Das bei der Destillation des Retorteninhalts gewonnene Oel wurde von Wasser getrennt und über geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach mehrfachem Fractioniren des Oels wurden zwei grössere Portionen erhalten: die eine siedete bis 180° und war das bei der Reaction unverändert gebliebene Methylhexylketon; die andere ging zwischen 210°—220° über und enthielt das gebildete Allylmethythylhexylcarbinol. Diese letzte Fraction wurde durch neue Destillation in zwei Theile getheilt: a) von 210° —215° und b) von 215°—220°, welche analysirt wurden.

1. 0,1505 Grm. der Substanz (Siedep. 210°—215°) gaben 0,4265 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.

2. 0,2190 Grm. der Substanz (Siedep. 215°—220°) gaben 0,6215 Grm. CO_2 und 0,2525 Grm. H_2O.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 263.

[2]) Siehe die vorhergehende Untersuchung.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{11}H_{22}O$:
	1.	2.	
C	77,29	77,39	77,65 %
H	12,65	12,81	12,94 „.

Die Fraction vom Siedep. 215°—220° unterwarf ich nochmals der Destillation und fing den bei 215°—216° siedenden Theil auf. Die Analyse dieser Fraction gab folgendes Resultat.

0,1430 Grm. der Substanz gaben 0,4075 Grm. CO_2 u. 0,1650 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{22}O$:
C	77,71	77,65 %
H	12,73	12,94 „.

Somit ist die bei obiger Reaction erhaltene Verbindung Allylmethylhexylcarbinol.

Die Oxydation des Alkohols wurde mit Kaliumpermanganat unter Bedingungen ausgeführt, um das entsprechende Hendecatylglycerin zu erhalten. Zur Reaction wurden 11 Grm. Alkohol, 7 Grm. Kaliumpermanganat und 1000 Grm. Wasser genommen. Der Alkohol wurde mit einem Theil Wasser gemischt; im anderen Theil wurde das Kaliumpermanganat aufgelöst und diese letztere Lösung allmählich und unter Abkühlung zu der ersteren hinzugesetzt. Nach vollkommner Entfärbung der Kaliumpermanganatauflösung wurde die wässrige Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt, zur Trockne eingedampft und mit starkem Alkohol ausgezogen. Nach Abdestilliren des Alkohols hinterblieb das Glycerin als eine dicke Flüssigkeit, welche noch Mineralbeimengungen enthielt. Zur Entfernung dieser letzteren wurde das Glycerin in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, die Lösung mit CO_2 behandelt, mit Thierkohle entfärbt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieb eine vollkommen farblose, dickliche Flüssigkeit zurück, welche in einem evacuirten Exsiccator getrocknet und darauf analysirt wurde.

1. 0,1210 Grm. Subst. gaben 0,2850 Grm. CO_2 u. 0,1320 Grm. H_2O.
2. 0,1310 Grm. Subst. gaben 0,3100 Grm. CO_2 u. 0,1410 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{24}O_3$:
C	64,24	64,54	64,70 %
H	12,11	11,95	11,76 „.

Der Essigsäureester des Glycerins wurde vermittelst Essigsäureanhydrid dargestellt. Das Produkt der Reaction wurde

auf dem Wasserbade abgedampft und, nach Zusatz von einer kleinen Menge Wasser, mit Aether extrahirt. Der im evacuirten Exsiccator getrocknete Ester gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1135 Grm. der Subst. gaben 0,2540 Grm. CO_2 u. 0,0980 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{21}O_5(C_2H_3O)_3$:
C	61,03	61,81 %
H	9,59	9,10 „ .

---

60. Ueber Methyläthylpropyläthylenglycol;

von

Joh. Panfiloff.

Methyläthylpropyläthylenglycol wurde von mir aus Methyläthylenpropyläthylen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach G. Wagner's Verfahren dargestellt.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Methyläthylpropyläthylens diente das Methyldipropylcarbinol, welches aus Butyron durch die synthetische Reaction von A. Gortaloff und A. Saytzeff[1]) bereitet war. Dieser Alkohol wurde in sein Chlorid verwandelt, und dieses letztere mit alkoholischem Aetzkali zersetzt. Methyldipropylcarbinol vom Siedep. 159°—161° wurde in der Kälte mit trocknem HCl gesättigt und nach ruhigem 24stündigem Stehen schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Aus 58,5 Grm. Alkohol wurden 66 Grm. Chlorür, statt der theoretischen 67,6 Grm., erhalten. Um aus dieser Quantität Chlorwasserstoff herauszunehmen, wurden 75 Grm. Aetzkali und 150 Grm. Alkohol angewandt. Das fein gepulverte Aetzkali wurde mit Alkohol gemischt und im Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt, alsdann in die siedende Lösung durch einen Hahntrichter das Chlorür allmählich hinzugegossen. Nachdem alles Chlorür in den Kolben eingeführt war, wurde das Gemisch noch ungefähr 4 Stunden erwärmt und dann fast bis

---

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 202.

zur Trockne abdestillirt. Beim Versetzen des Destillats mit Wasser schieden sich ca. 45 Grm. eines öligen Produktes ab, aus welchem durch Fractioniren 28,5 Grm. des Kohlenwasserstoffs C_8H_{16}, vom Siedep. 118°—121°, erhalten wurden.

Die Oxydation wurde 2 Mal ausgeführt, wobei zu jedem Versuche auf 10 Grm. Kohlenwasserstoff 10 Grm. Kaliumpermanganat und 1000 Grm. Wasser genommen wurden. Der Kohlenwasserstoff mit 200 Grm. Wasser gemischt, wurde in eine Flasche gebracht, und die Lösung des Kaliumpermanganats in 800 Grm. Wasser in kleinen Portionen und unter Zusatz von Eisstückchen hinzugegossen. Am anderen Tage wurde der ganze Flascheninhalt in eine Retorte gebracht, aus welcher das Abdestilliren des Produktes mittelst Wasserdampf so lange fortgesetzt wurde, bis in die Vorlage ca. 250 Ccm. Flüssigkeit übergegangen waren; darauf wurde der noch heisse Retorteninhalt von den Manganoxyden abfiltrirt, und die mit H_2SO_4 genau neutralisirte Flüssigkeit wiederum aus der nämlichen Retorte (jedoch ohne Durchleiten von Dampf) bis auf ein kleines Volum abdestillirt. In dem ersten Destillate befand sich eine Oelschicht, welche getrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet wurde; im Ganzen wurden bei der zweimaligen Oxydation 10 Grm. dieses Oels erhalten. Beim Fractioniren ging es zum grössten Theil bei 118°—121° über. Die Analyse dieses Produktes zeigte, dass es unangegriffener Kohlenwasserstoff C_8H_{16} war.

0,1180 Grm. der Substanz gaben 0,3685 Grm. CO_2 u. 0,1535 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_8H_{16}:
C	85,17	85,71 %
H	14,45	14,29 „ .

Die vom Oel getrennte wässrige Lösung gab zwar mit fuchsinschwefliger Säure eine Reaction auf Aldehyd, jedoch wurden bei der Behandlung mit Ag_2O nur Spuren Silbersalz erhalten.

Das oben erwähnte zweite Destillat wurde mehrfach mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers blieb eine dicke Flüssigkeit, deren Menge von beiden Oxydationen 10 Grm. betrug. Beim Fractioniren derselben wurden ca. 4 Grm. eines bei 200°—220° siedenden Produktes erhalten, aus welchem durch wiederholtes Fractioniren zwei Portionen abgeschieden

wurden: a) 210°—215° und b) 215°—220°. Die Analyse dieser Fractionen gab folgendes Resultat.

1. 0,1810 Grm. der Substanz (Siedep. 210°—215°) gaben 0,4340 Grm. CO_2 und 0,1980 Grm. H_2O.

2. 0,1315 Grm. der Substanz (Siedep. 215°—220°) gaben 0,3155 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{16}(OH)_2$:
	1.	2.	
C	65,39	65,43	65,75 %
H	12,15	12,65	12,33 „.

Angesichts dieser Resultate kann man schliessen, dass das erhaltene Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} Glycol vorstellt, dessen Siedepunkt bei 215°—220° liegt, da diese Fraction bei der Analyse ein der Theorie näheres Resultat ergab. Zum Vergleich führe ich hier die Siedepunkte anderer bekannterer Octylglycole an:

		Siedep.
Glycol	$CH_3-CH.OH-CH.OH-(CH_2)_4-CH_3$ (Clermont)	235°—240°
„	$(CH_3)_2.CH-CH.OH-CH.OH-CH(CH_3)_2$ (Fosseka)	222°—223°
„	$(CH_3)_3-C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}.OH-CH_2.OH$ (G. Wagner)	216°—218°
„	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}.OH-C.OH-CH_2-CH_3$ (Lawzinowitsch)	200°—205°

Da während der Untersuchung die organischen Säuren, welche bei der Oxydation mit dem Glycol zusammen erhalten wurden, durch einen Unglückstall verloren gingen, so oxydirte ich eine neue Portion des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat. Dieses Mal führte ich die Oxydation unter etwas veränderten Bedingungen aus, um eine grössere Ausbeute an organischen Säuren zu erhalten, namentlich wurde von Kaliumpermanganat so viel genommen, dass auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 3 At. Sauerstoff kamen. Nach Beendigung der Oxydation wurde die wässrige Flüssigkeit von den Manganoxyden abfiltrirt, mit H_2SO_4 angesäuert und der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt, aufs Neue mit H_2SO_4 zerlegt und abdestillirt. Die jetzt im Destillate erhaltenen flüchtigen Säuren wurden in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine mit Na_2CO_3 gesättigt, mit dem anderen Theile gemischt

und fast zur Trockne abdestillirt wurde. Der Rückstand wurde mit H_2SO_4 zerlegt und gleichfalls abdestillirt. Aus den auf solche Weise getrennten flüchtigen Säuren wurden die Silbersalze dargestellt.

Das Silbersalz aus dem Destillat.

1. Ausscheidung. 0,1460 Grm. des Salzes gaben 0,0870 Grm. Silber; Ag = 59,59 %.
2. Ausscheidung. 0,0785 Grm. des Salzes gaben 0,0470 Grm. Silber; Ag = 59,87 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

1. Ausscheidung. 0,4210 Grm. des Salzes gaben 0,2540 Grm. Silber; Ag = 60,33 %.
2. Ausscheidung. 0,3720 Grm. des Salzes gaben 0,2300 Grm. Silber; Ag = 61,83 %.
2. Ausscheidung. 0,2180 Grm. des Salzes gaben 0,1350 Grm. Silber; Ag = 61,92 %.
3. Ausscheidung. 0,1450 Grm. des Salzes gaben 0,0900 Grm. Silber; Ag = 62,07 %.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: Ag = 59,67 %.
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: Ag = 64,67 %.

Somit bestehen die bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} sich bildenden flüchtigen Säuren aus Propion- und Essigsäure.

Der Rückstand nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren wurde einige Mal mit Aether extrahirt, wobei eine geringe Menge Oxalsäure erhalten wurde.

Die Oxydation des aus Methylpropylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} mit Chromsäuregemisch war früher von E. Socoloff[1]) ausgeführt worden, welcher auf Grund der bei dieser Oxydation erhaltenen Essig- und Propionsäure zu dem Schlusse kam, dass der von ihm untersuchte Kohlenwasserstoff C_8H_{16} folgende Structurformel hat:

$$\begin{matrix} C(CH_3)(C_3H_7) \\ \| \\ CH(C_2H_5). \end{matrix}$$

Eine solche Annahme wird gleichfalls durch die von mir bei der Oxydation erhaltenen Resultate bestätigt.

Lässt man für den untersuchten Kohlenwasserstoff C_8H_{16} die eben angegebene Structur zu, so muss man annehmen,

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 445.

dass das aus demselben entstehende Glycol folgende Constistution besitzt:

$$CH_3-CH_2-CH_2C(CH_3).OH-CH.OH-CH_2-CH_3$$

Das Methyläthylpropyläthylenglycol stellt eine dickliche, schwer bewegliche Flüssigkeit dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Sein Siedepunkt liegt bei 210°—215°. Andere physikalische Eigenschaften wurden, wegen Mangels an Material, nicht bestimmt.

---

61. Ueber Isoerucasäure;

von

P. Alexandroff und Nic. Saytzeff.

Die Untersuchungen von M., C. und Alex. Saytzeff[1]) haben gezeigt, dass die Oelsäure durch die Anlagerung und Ausscheidung der Elemente von Jodwasserstoff als Hauptprodukt nicht Oelsäure, sondern eine ihr isomere Säure giebt, die feste Oelsäure oder Isoölsäure. Das nämliche Resultat wurde von den oben Genannten[2]) erhalten beim Destilliren der Oxystearinsäure (im Vacuum), die aus Oelsäure mittelst Schwefelsäure erhalten wird. In der Erwartung, eine analoge Umwandlung mit den Homologen der Oelsäure zu erzielen, untersuchten wir, auf den Vorschlag von Prof. Alex. Saytzeff, das Verhalten der aus Erucasäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff entstehenden Jodbehensäure gegen alkoholische Kalilösung.

Darstellung von Jodbehensäure. In einem Kolben wurde aus 100 Grm. Jod und 10 Grm. Phosphor PJ_3 bereitet und darauf 100 Grm. Erucasäure und 20—30 Ccm. verdünnte Jodwasserstoffsäure hinzugebracht. Nach dem Verschliessen des Kolbens durch einen mit einer Gasableitungsröhre versehenen Kork wurde das Gemisch zuerst im Wasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 384 u. 385. [2]) Das. 37, 269.

bade bis zum folgenden Tage in Ruhe gelassen, darauf vorsichtig in demselben Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Entwicklung von HJ, der durch Wasser absorbirt wurde, wurde der Kolbeninhalt abgekühlt, mit Wasser versetzt und die als schweres Oel abgeschiedene Jodbehensäure mit Wasser gewaschen und von letzterem getrennt.

Um der Jodbehensäure Jodwasserstoff zu entziehen, wurde eine derselben gleiche Menge Aetzkali genommen, welches in der doppelten Quantität 95procent. Alkohols gelöst wurde. Die alkoholische Kalilösung wurde in einen mit einem Rückflusskühler und einem Hahntrichter versehenen Kolben gebracht, im Wasserbade erhitzt, und die Jodbehensäure durch den Hahntrichter tropfenweise zugefügt. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde die zurückbleibende Seife durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt. Die beim Erkalten erstarrende Fettsäure wird einer wiederholten Krystallisation aus Alkohol so lange unterworfen, bis ein Präparat von constantem Schmelz- und Erstarrungspunkt erhalten wird. Die Ausbeute der auf solche Weise gereinigten Säure ist etwa 55%; das Uebrige fällt auf die zurückerhaltene Erucasäure und auf den Verlust beim Umkrystallisiren.

Die erhaltene Säure, welche wir Isoerucasäure nennen, schmilzt bei 54°—56° und erstarrt bei 52°—51°; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure erstarrt sie bei 54°. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die Isoerucasäure in Gestalt von feinen, tafelförmigen Krystallen und ans dem geschmolzenen Zustande erstarrt sie zu einer Masse, die aus glänzenden, strahlenförmig angeordneten Aggregaten besteht. So ist die Isoerucasäure der Brassidinsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von letzterer scharf durch niedrige Schmelz- und Erstarrungspunkte. Alkohol und Aether lösen Isoerucasäure ziemlich schwierig, beim Erwärmen bedeutend leichter. Bei der Analyse der Säure wurde ein der Formel $C_{22}H_{42}O_2$ entsprechendes Resultat erhalten.

1. 0,1445 Grm. der Substanz gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,1640 Grm. H_2O.

2. 0,1125 Grm. der Substanz gaben 0,3210 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2$:
	1.	2.	
C	77,88	77,81	78,10 %
H	12,52	12,69	12,82 „.

Die Salze der Isoerucasäure. Das Natronsalz der Isoerucasäure wurde durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Na_2CO_3 unter Erwärmen dargestellt; alle anderen Salze wurden durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Metallsalzlösungen gewonnen. Das Na-Salz scheidet sich beim Erkalten der gesättigten alkoholischen Lösung als durchsichtige, krystallinische Masse ab; alle übrigen durch Fällen erhaltenen Salze bilden weisse Niederschläge, die in Alkohol und Aether selbst unter Erwärmen schwer oder gar nicht löslich sind. Vor der Analyse wurde das Silbersalz im Exsiccator, alle übrigen Salze bei 100° getrocknet.

Natronsalz.

1. 0,5980 Grm. gaben 0,1180 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5480 Grm. gaben 0,1090 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,8710 Grm. gaben 0,1700 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für $NaC_{22}H_{41}O_2$:
	1.	2.	3.	
Na	6,39	6,44	6,32	6,39 %.

Kalksalz.

1. 0,4980 Grm. gaben 0,0895 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,5235 Grm. gaben 0,0980 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für $Ca(C_{22}H_{41}O_2)_2$:
	1.	2.	
Ca	5,28	5,50	5,60 %.

Barytsalz.

0,5205 Grm. gaben 0,1465 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $Ba(C_{22}H_{41}O_2)_2$:
Ba	16,55	16,89 %.

Silbersalz.

0,6240 Grm. gaben 0,1495 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{41}O_2$:
Ag	23,96	24,27 %.

Anlagerung von Jod an Isoerucasäure. Um die Sättigungscapacität der Isoerucasäure zu bestimmen, wurde sie mit einer alkoholischen Jodlösung bei Gegenwart von

Quecksilberbromid titrirt, wobei folgendes Resultat erhalten wurde.

0,4120 Grm. der Säure nahmen 0,3066 Grm. Jod auf, was 74,42 % Jod entspricht; die Theorie verlangt 75,15 % Jod.

Die Anlagerung von Brom an Isoerucasäure wurde gleichzeitig mit der Anlagerung des nämlichen Elementes an Brassidinsäure ausgeführt, um einen Vergleich der bei dieser Reaction entstehenden Bromprodukte vorzunehmen.

Je 10 Grm. der einen und anderen Säure, in Eisessig gelöst, wurden mit 5 Grm. Brom behandelt. Am anderen Tage wurde zu den Produkten Wasser zugefügt, die abgeschiedenen Säuren abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurden je 14 Grm. bromhaltige Säure erhalten, von denen die aus Isoerucasäure entstandene Säure in matten Krystallen von unbestimmter Form, die bei 44°—46° schmolzen, krystallisirte, während die aus der Brassidinsäure glänzende Schuppen von 54°—55° Schmelzpunkt bildete. Die Brombestimmung gab folgende Resultate.

1. 0,3240 Grm. der Säure aus Isoerucasäure gaben 0,2440 Grm. AgBr.
2. 0,2665 Grm. der Säure aus Brassidinsäure gaben 0,2000 Grm. AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{22}H_{42}Br_2O_2$:
Br	32,05	31,94	32,13 %.

Reduction der Isoerucasäure. Die Reduction der Isoerucasäure zu Behensäure wurde vermittelst Jodbehensäure ausgeführt, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Isoerucasäure nach oben beschriebener Methode dargestellt wurde. Die Reduction wurde durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Jodbehensäure bewerkstelligt. Da unter diesen Bedingungen ein Theil der entstandenen Behensäure sich in Ester verwandelt, so muss das Produkt mit Aetzkali verseift werden. Die aus der Kaliseife abgeschiedene und aus Alkohol umkrystallisirte Behensäure schmilzt bei 80°—82° und erstarrt bei 79°—76°. Ihre Zusammensetzung wird durch die Analysen der Natrium- und Silbersalze bewiesen.

Natriumsalz.

0,7620 Grm. gaben 0,1500 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{22}H_{43}O_2$:
Na	6,37	6,35 %.

Silbersalz.

0,3145 Grm. gaben 0,0755 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{43}O_2$:
Ag	24,00	24,19 %.

Die aus Isoerucasäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff dargestellte Jodbehensäure wurde mit einer alkoholischen Aetzkalilösung behandelt, wobei fast ausschliesslich Isoerucasäure zurückerhalten wurde; aus 14 Grm. Jodbehensäure wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mehr als 8 Grm. Säure vom Schmelzp. 54°—56° und Erstarrungsp. 52°—50° gewonnen.

Die Oxydation der Isoerucasäure. Die Oxydation der Isoerucasäure wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter solchen Bedingungen ausgeführt, welche die Bildung der der Isoerucasäure entsprechenden Dioxybehensäure erwarten liessen. Diese Dioxybehensäure sollte mit den aus Eruca- und Brassidinsäure entstehenden nicht identisch sein.

Vorläufige Oxydationsversuche der Isoerucasäure hatten gezeigt, dass die Ausbeute an Dioxysäure sich in Abhängigkeit von der zur Reaction genommenen Kalimenge befindet. Wenn die Aetzkalimenge 30% der zur Reaction genommenen Isoerucasäure beträgt, so werden nur Spuren einer Dioxybehensäure erhalten; unter diesen Bedingungen bleibt der grösste Theil der Isoerucasäure unverändert, und ein anderer kleinerer Theil erleidet eine tiefere Spaltung. Deshalb bewirkten wir die Oxydation der Isoerucasäure unter folgenden Bedingungen.

40 Grm. Isoerucasäure werden bei Gegenwart von 40 Grm. Aetzkali in 2000 Grm. Wasser aufgelöst, und zu dieser Auflösung eine Lösung von 40 Grm. Kaliumpermanganat in 2000 Grm. Wasser in kleinen Portionen und unter Abkühlung hinzugegossen. Nach dem Verschwinden der Farbe der Kaliumpermanganatlösung wird das Gemisch bis zum Sieden

erwärmt, der wässrige Theil von den Manganoxyden abfiltrirt, und letztere mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das abgedampfte Filtrat wird mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt, wobei sich ein weisser, flockiger Niederschlag abscheidet; derselbe wird mit Wasser gewaschen und zuerst aus Alkohol, darauf aus Aether umkrystallisirt. Es wurden 8 Grm. einer bei 86°—88° schmelzenden und bei 82°—80° erstarrenden Säure erhalten.

0,1375 Grm. dieser Säure gaben 0,3580 Grm. CO_2 u. 0,1475 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:
C	71,00	70,97 %
H	11,92	11,83 „.

Die Analysen der aus solcher Säure bereiteten Natron- und Silbersalze wiesen gleichfalls darauf hin, dass der Säure die Zusammensetzung der Dioxybehensäure zukommt.

Natriumsalz.

0,7110 Grm. gaben 0,1275 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $NaC_{22}H_{43}O_4$:
Na	5,80	5,83 %.

Silbersalz.

0,1720 Grm. gaben 0,0385 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $AgC_{22}H_{43}O_4$:
Ag	22,38	22,54 %.

Wir sehen also, dass die Erucasäure, gleich der Oelsäure, die Elemente von Jodwasserstoff aus ihrer Jodwasserstoffverbindung nicht in der Reihenfolge, wie jene eingetreten sind, verliert. Aus diesem Grunde und auf Grund der von C., M. und A. Saytzeff ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Oel- und Isoölsäure gelangen wir zu folgenden Structurformeln für die Eruca- und die Isoerucasäure:

$CH_3-(CH_2)_{17}-CH=CH-CH_2-COOH$: Erucasäure.

$CH_3-(CH_2)_{17}-CH_2-CH=CH-COOH$: Isoerucasäure.

Ueber die isomeren Octonaphtensäuren (Cyclohexanmethylcarbonsäure);

von

W. Markownikoff.

Bei der Reduction der Toluylsäuren benutzte ich dieselbe Methode, welche ich bei der Beschreibung der einfachsten Naphtensäure, die ich aus Benzoësäure erhalten hatte, veröffentlicht habe.[1]) Aber die Anwendung des Caprylalkohols als Lösungsmittel erwies sich bei den weiteren Untersuchungen als unbequem, in der Hinsicht, dass unter dem Einflusse des Natriumalkoholats der Caprylalkohol dieselben Condensationsprodukte zu bilden scheint, welche bei dessen Erwärmen mit Aetzkali von mir und P. Souboff schon früher erhalten wurden.[2]) Nach jeder Reduction vergrössert sich immer und immer die Quantität der hochsiedenden Condensationsprodukte, und in Folge dessen erhöht sich bedeutend der Siedepunkt der Flüssigkeit, wodurch die Richtung der Reaction beeinflusst wird, so dass der Alkohol nur zur Reduction einer Portion dienen kann. — Bei der Reduction der o-Toluylsäure ist z. B. die Beobachtung gemacht worden, dass die zweite Portion der Säure, welche vermittelst des schon früher gebrauchten Alkohols dargestellt wurde, flüssig war, den vorläufigen Untersuchungen nach, gehört sie zu der Fettsäurereihe. In Folge dessen kann man den Caprylalkohol nur bei der Reduction der Benzoïnsäure anwenden, wo die Erhöhung des Siedepunktes die Ausbeute an Hydrosäure bedeutend vergrössert. Aber auch in diesem Falle ist er wenig brauchbar wegen seiner Kostspieligkeit.

Der Versuch, reines Phenol als Lösungsmittel anzuwenden, gelang nicht, weil die Carbolsäure sich ziemlich leicht in Soda löst, welche zum Ausziehen der reducirten Säuren diente und die Trennung des Phenols von den Säuren unter diesen Bedingungen umständlich ist. Es wurde deshalb die Herstellung aller von uns untersuchten Hydrotoluylsäuren in kochendem Amylalkohol durchgeführt, und der ganze Unterschied in der weiteren Bearbeitung der Reactionsprodukte von den bei der

[1]) Ber. 25, 3357.

[2]) Journ. russ. chem. Ges. 21, 128.

Hydrobenzoësäure beschriebenen Verfahren bestand blos darin, dass nach jeder Bearbeitung mit Natrium und Ansäuern durch Schwefelsäure die alkoholische Lösung so lange abdestillirt wurde, bis das Thermometer den Siedepunkt des Amylalkohols anzeigte. Auf diese Weise ist es viel leichter, das in der Lösung befindliche Wasser, welches den Siedepunkt ungünstig erniedrigt, zu entfernen, als es beim Trocknen mit wasserfreiem Glaubersalz geschieht. Nach Beendigung der Reaction wurde die alkoholische Lösung so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die letzte wässrige Lösung mit Schwefelsäure keine Trübung gab. Nach dem Entfernen des Amylalkohols durch Kochen der wässrigen Lösungen wurde die Säure nicht mit Wasserdampf abdestillirt, wie es bei der Hydrobenzoïnsäure geschah, sondern man schied die organischen Säuren direct mit Schwefelsäure ab. Gewöhnlich wurde nach dem Zusatze einigen Ueberschusses von Schwefelsäure das Produkt mit einem niedrig siedenden Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit geglühtem Glaubersalz getrocknet, und der Petroläther abdestillirt.[1]) Das Natrium wurde gewöhnlich in grossen Stücken genommen und vor dem Zugiessen der kochenden alkoholischen Lösung wurde es nicht zum Schmelzen erhitzt.

Orthomethylnaphtensäure $C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3\ 1\\CO_2H\ 2\end{matrix}$.

(Hexahydroorthotoluylsäure oder Cyclohexanmethylcarbonsäure 1. 2);

von Stud. Wl. Sernoff.

Die bei diesen Untersuchungen gebrauchte Orthotoluylsäure wurde von Kahlbaum bezogen. Da sie keinen be-

[1]) In denjenigen Fällen, wo das Produkt in Petroläther löslich ist, ziehe ich immer dieses Lösungsmittel dem gewöhnlichen Aether vor. Es ist billiger und hat noch den wesentlichen Vortheil, dass es nicht in Wasser löslich ist, und nach dem Entfernen der Hauptmenge der Substanz, bei der ersten Behandlung mit Aether, genügt es deshalb, die Mutterlauge nur noch ein Mal mit einer kleinen Menge Petroläther auszuschütteln. Indessen geht beim Gebrauch des gewöhnlichen Aethers, in Folge der Lösbarkeit desselben im Wasser, die behandelte Substanz, obgleich sie selbst sich schwierig im Wasser löst, theilweise in die Mutterlauge über, und das Ausziehen muss immer mehrere Male wiederholt werden.

stimmten Schmelzpunkt hatte, sie schmolz bei 101°—104°, wurde sie zuerst einer fractionirten Destillation mit Dephlegmator unterworfen. Wir haben in der Literatur keine Anzeige über den Siedepunkt der Orthotoluylsäure gefunden, deshalb halten wir es nicht für überflüssig, hier unsere Beobachtungen mitzutheilen. Bei der ersten Destillation erhob sich das Thermometer sehr rasch bis auf 251°, und die Hauptportion destillirte bei 251°—254°, und hierauf stieg die Temperatur bis 261°. Bei einer zweiten Destillation ging die Hauptmenge bei 252°—254° über und schmolz bei 100°—102°.

Der über 254° siedende Theil schmilzt bei 99°—101,5°; der unter 251° bei 102°—104°. Die reine Säure siedet bei 258,5°—259° (bei eingesenktem Thermometer) unter 751 Mm. Barometerstand und der aus der Mitte des Destillats entnommene Theil schmolz bei 102°, was als der richtige Schmelzpunkt der Orthosäure angenommen werden kann.

Bei der Destillation der Petrolätherlösung der Reductionsprodukte hält das Thermometer einige Zeit lang in der Nähe des Siedepunktes der Valeriansäure an, und dann erhebt es sich rasch bis zu 230°; zwischen 230°—236° geht wenig über, und die Hauptmenge destillirte von 235°—240°. Das Wenige, über 240° Siedende ist entweder krystallinisch oder flüssig, je nach dem Lösungsmittel, welches bei der Reaction gebraucht wurde. Alle Destillate erstarren bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Auspressen erhält man sofort eine nahezu reine Säure. In Chloroform gelöst, entfärbt sie Bromdämpfe gar nicht, und in einer alkalischen Lösung färbt sie sich schnell durch eine schwache Chamäleonlösung. Aus Wasser umkrystallisirt, erweicht sie theilweise bei 43° und schmilzt bei 52°. Eine solche Säure kann, besonders nach einer zweiten Destillation, zur Darstellung aller ihrer Derivate dienen.

Um die ganz bestimmte physikalische Constante zu erfahren, wurde eine Portion der Säure vollkommen von beigemengten ungesättigten Säuren durch Oxydation mit Chamäleon befreit. Dazu diente eine wässrige alkalische Lösung, wie sie nach der letzten Reduction und nach dem Sieden zur Entfernung des Amylalkohols erhalten wurde. Die Lösung wurde anfangs mit Kohlensäure gesättigt, abgekühlt und mit einer

schwachen Chamäleonlösung bis zur bleibenden Färbung bearbeitet.

Nach dem Abfiltriren wurde sie mit einem kleinen Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf abdestillirt. Die krystallinische Säure, welche mit dem Wasser überging, wurde mit überschüssigem Aetznatron gesättigt, auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum abgedampft, wieder durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Petroläther ausgezogen. Die auf diese Weise erhaltene Säure unterschied sich nicht wesentlich von dem Produkte, welches nicht oxydirt worden war, und nach dem Destilliren und Abpressen erhielt man ebenfalls 8 Grm. der Substanz aus 15 Grm. Toluylsäure. Sie färbte sich augenblicklich mit Chamäleon.

Die Säure ist wenig löslich in kaltem und etwas mehr in heissem Wasser, aus dem sie nach dem Abkühlen sich als Emulsion abscheidet, welche nach vollem Erkalten sich in kleine nadelförmige Krystalle verwandelt; in Aether, sowie in Petroläther, in Chloroform und Alkohol ist sie leicht löslich, aber in Benzol nur beim Erwärmen, und aus der letzten Lösung werden am besten grössere und reinere Krystalle erhalten. Orthooctonaphtensäure destillirt viel leichter mit Wasserdampf als Heptanaphtensäure und wird dabei in lockeren, krystallinischen Flocken erhalten. Der Siedepunkt lag bei vollkommen eingesenktem Thermometer bei 241° — 242°, unter einem Druck von 746 Mm. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 50°—52°, und erstarrt zu einer strahligen, krystallinischen Masse. Ihr Geruch ist schwach. Sie stellt eine sehr schwache Säure vor, ebenso wie auch alle Naphtensäuren, und bei dem Abdampfen der ganz neutralen Lösungen bekommen diese letzteren eine alkalische Reaction; deshalb ist es rathsam, gegen das Ende des Abdampfens ein wenig Säure zuzusetzen.

Das Natriumsalz dieser Säure, wie auch aller isomeren Säuren, wurde durch Sättigung mit einer Lösung reinen Aetznatrons dargestellt. Zu stark concentrirt, vertrocknet die Salzlösung im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse.[1])

[1]) Um eine Lösung von reinem Aetznatron zu erhalten, ist es, wie bekannt, am besten, Natrium in Wasser aufzulösen. Um die dabei oft

Kalksalz $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, wurde durch Lösung der Säure in schwacher Kalkmilch, unter gelindem Erwärmen, dargestellt, und der Ueberschuss des Kalks mit Kohlensäure niedergeschlagen. Nachdem die Lösung so lange abgedampft worden ist, bis auf der Oberfläche ein Häutchen erscheint, welches beim Erkalten sich wieder löst, bildet das Salz durchsichtige, undeutlich blättrige Krystalle. Es löst sich leicht in Wasser auf.

Die Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt war, scheidet einen beträchtlichen Theil des Salzes in Form eines krystallinischen Rückstandes aus, wenn sie auf etwa 100° erhitzt wird. Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde ein Salz benutzt, welches bei der Krystallisation im Exsiccator erhalten worden war. Zwischen Papier gepresst und an der Luft 1 Stunde lang getrocknet (wobei keine Verwitterung zu bemerken war), verliert es leicht das Krystallwasser bei 100°.

1,6384 Grm. verloren 0,1164 Grm., was 7,10 % entspricht; die oben angegebene Formel fordert 7,72 % Wasser. 0,3518 Grm. gaben nach dem Glühen 0,060 Grm. CaO, entsprechend 12,18 %, statt der theoretischen 12,42 %.

Das Barytsalz wurde durch Lösen der Säure in Barytwasser und Entfernen des Ueberschusses von Baryt in derselben Weise dargestellt, wie das Calciumsalz. Das Salz ist in Wasser noch leichter löslich als das vorhergehende; im Exsiccator verwandelt sich die Lösung anfangs in eine schleimige, zähe Masse, welche nachher zu einem weissen Pulver eintrocknet. Im heissen Wasser ist seine Löslichkeit viel geringer. Die concentrirten wässrigen Lösungen verwandeln sich beim Erwärmen in einen dicken Brei mikroskopischer Krystallnadeln.

Das Zinksalz wird durch Schütteln einer verdünnten, wässrigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink unter schwachem Erwärmen erhalten. Es löst sich sehr schwer in heissem Wasser, sodass sogar seine sehr verdünnten Lösungen beim Erwärmen einen Brei kleiner

vorkommenden Explosionen zu vermeiden, welche beim Gebrauche nicht sehr kleiner Stückchen Natrium entstehen, muss man das Natrium in ein Platindrahtnetz einwickeln; die Reaction geht dabei ganz ruhig zu Ende, da das Metall immer unter einer Wasserschicht bleibt.

Krystallnadeln geben. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt sie in kleinen Warzen, die aus mikroskopischen, durchsichtigen Prismen gebildet sind. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit auch gering.

Das Silbersalz wird durch doppelte Zersetzung irgend eines löslichen Salzes mit salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag erhalten. Frisch dargestellt, ist es theilweise löslich in kochendem Wasser, aus welchem sich langsam kleine Krystallnadeln ausscheiden. Dieses Salz ist gegen das Licht ziemlich beständig, aber es wird rasch bräunlich, wenn es in trocknem Zustande auf 100° erwärmt wird. Für die Analyse wurde es erst über Schwefelsäure und dann im Luftbade nicht über 80° getrocknet.

0,3184 Grm des Salzes, im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,4498 Grm. CO_2, 0,1512 Grm. H_2O und 0,1390 Grm. Ag.

	Gefunden:	$C_8H_{13}O_2Ag$ enthält:
C	38,52	38,55 %
H	5,27	5,22 „
Ag	43,65	43,37 „.

Ausserdem sind noch zwei Analysen ausgeführt worden, zu welchen ein Salz genommen wurde, das aus einer Säure mittelst Caprylalkohollösung erhalten und keiner Reinigung mit Chamäleonlösung unterzogen worden war.

1. 0,4066 Grm. gaben 0,6290 Grm. CO_2, 0,1976 Grm. H_2O und 0,1775 Grm. Ag.

2. 0,4230 Grm. gaben 0,5888 Grm. CO_2, 0,2026 Grm. H_2O und 0,1854 Grm. Ag.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	37,75	37,96 %
H	5,39	5,32 „
Ag	43,65	43,83 „,

was auf eine genügende Reinheit der Säure hinwies.

Der Methyläther, $C_8H_{13}O_2CH_3$, bildet sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Uebergiessen des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl. Gewöhnlich wurde die Reaction unter Verdünnung mit absolutem Aether und durch Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren (im Wasserbade) ausgeführt. Bei der ersten Destillation mit Dephlegmator destillirte der Methyläther bei 186°—189°, bei der zweiten Destillation bei

187° — 188°. Bei eingesenktem Thermometer siedet er bei 190°, B = 769 Mm. Druck. Spec. Gew. $D\frac{0°}{0°} = 0{,}9929$; $D\frac{20°}{0°} = 0{,}9769$.

Derselbe ist eine stark riechende, aromatische Flüssigkeit. Die Analyse im Sauerstoffstrom gab Folgendes:

0,1760 Grm. Substanz gaben 0,4503 Grm. CO_2 und 0,1656 Grm. H_2O, was 69,77 % C und 10,45 % H entspricht. Die Theorie fordert: 69,23 % C und 10,26 % H.

Amid, $C_8H_{13}ONH_2$. Alle Methyläther der isomeren Säuren, ebenso wie die Aether anderer von uns untersuchten Naphtensäuren, bilden durch Erhitzen mit gesättigtem, wässrigen Ammoniak leicht Amide. Der Methyläther der Orthooctonaphtensäure macht hier eine Ausnahme. Beim Erhitzen auf 100° (während 36 Stunden) blieb derselbe scheinbar unverändert, und sogar bei 130° blieb er theilweise unangegriffen; der zersetzte Theil bildete hauptsächlich ein Ammoniaksalz, aus dessen Lösung beim Abdampfen nur sehr wenig Amid erhalten wurde. Dasselbe wurde dagegen aus dem Chlorid in folgender Weise dargestellt.

Die Lösung der Säure in Petroläther wurde mit einer dem Gewicht nach doppelten Menge Fünffachchlorphosphor anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter schwachem Erwärmen bearbeitet. Nach Filtriren des überschüssigen Phosphorchlorids wurde die Lösung durch eine bedeutende Menge Petroläther verdünnt und trocknes Ammoniak eingeleitet, so lange sich noch ein Niederschlag bildete. Der nachher abfiltrirte Petroläther enthielt nichts gelöst. Das Amid wurde aus dem Rückstande durch gewöhnlichen Aether ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten eine krystallinische Substanz hinterliess, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 178°—180° schmolz. Aber ein bedeutender Theil des Amids blieb noch im Rückstande, welcher aus Phosphoramid bestand, woraus er durch Zusatz von Wasser, welches das Phosphoramid leicht löst, abgeschieden werden kann. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war der Schmelzpunkt des Amids 180°—181°.

Die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldal gab 9,98 %; berechnet = 9,93 %.

Das Amid krystallisirt aus heissen, wässrigen Lösungen in flachen, glänzenden Nädelchen, die in kaltem Wasser wenig, in Aether ziemlich schwer, in Petroläther gar nicht löslich sind. Es sublimirt leicht bei vorsichtigem Erhitzen.

Der Versuch, wieder zu der Toluylsäure durch Erhitzen mit Kupfervitriol zu gelangen, gab kein Resultat. Nach dem Erhitzen auf 280° während 24 Stunden ist der Vitriol etwas schwarz geworden, und nach dem Abdestilliren des Inhalts der Röhre mit Wasserdampf und weiterer Reinigung[1]) wurde wieder Octonaphtensäure erhalten.

Beim Erwärmen der Orthosäure mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Jodwasserstoffsäure wird ein Grenzkohlenwasserstoff erhalten, mit allen Eigenschaften eines Naphtens. Nach dessen Bearbeitung mit rauchender Schwefelsäure destillirte er hauptsächlich zwischen 95° und 98°. Demnach war er ein Heptanaphten. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_6H_{11}CH_3$ aus der Säure $C_6H_{10}\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}$ zeigt, dass in diesem Falle keine Reduction der Säure zu einem Kohlenwasserstoff mit gleicher Zahl Atome Kohlenstoff erfolgt.

Metaoctonaphtensäure, $C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3\ 1.\\CO_2H\ 3.\end{matrix}$ (Hexahydrometatoluylsäure oder Cyclohexanmethylcarbonsäure 1. 3);

von Stud. Hagemann.

Die von uns gebrauchte Metatoluylsäure aus Schuchardt's Fabrik war so weit rein, dass sie sofort in Arbeit genommen werden konnte. Gewöhnlich wurden zur Reaction 30 Grm. Säure und 500 Grm. Amylalkohol angewandt. Der Versuch zeigte, dass die Reduction sechs Mal wiederholt werden musste. Das Produkt, welches nach viermaliger Bearbeitung mit Natrium erhalten wurde, enthielt ein bedeutendes Quantum ungesättigter Säuren; es vereinigt sich mit Brom und entfärbt viel Chamäleon.

Da auch nach sechsmaliger Bearbeitung mit Natrium die

---

[1]) Siehe Heptanaphtensäure, Ber. 25, 3355.

Säure noch ungesättigte Verbindungen enthielt, so wurde die Reinigung mittelst Brom versucht. Zu diesem Zwecke wurde das trockne Reductionsprodukt in Chloroform gelöst, und dazu eine Chloroformlösung von Brom bis zum Beginn der Entfärbung zugesetzt, das Chloroform abdestillirt, und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. In der Voraussetzung, dass die gesättigte, kein Brom enthaltende Säure leichter flüchtig sein sollte, wurden die ersten Portionen der Destillation besonders gesammelt, die Säure durch Petroläther entzogen, getrocknet und mit Dephlegmator destillirt. Sie ging hauptsächlich bei 244° über, enthielt aber noch eine ziemlich bedeutende Menge Brom. Das bei der Destillation übergegangene Wasser enthielt keine Bromwasserstoffsäure.

Die Oxydation mit Chamäleon giebt dagegen vollkommen genügende Resultate, aber die Reduction des Chamäleons geht nur unter der Bedingung vor sich, dass die Flüssigkeit nicht zu stark alkalisch ist. Deshalb muss die ursprüngliche alkalische, wässrige Lösung der Säure fast vollständig mit Schwefelsäure neutralisirt werden.

Bei der Destillation der Säure mit Wasser geht sie ausserordentlich langsam über, ebenso wie die Heptanaphtensäure. Bei der Darstellung der Metaoctonaphtensäure wurde noch die Eigenthümlichkeit beobachtet, dass auch nach mehrmaligem Ausschütteln des Amylalkohols mit einer bedeutenden Menge Wasser der Alkohol dennoch viel Natronsalze zurückhält, welche durch das Abdestilliren des grössten Theils des Alkohols und durch Ausschütteln des Restes mit Wasser erhalten werden können. Die aufschwimmende Oelschicht enthält ausser Amylalkohol noch etwaige Condensationsprodukte desselben, da der Siedepunkt bei der Destillation bis 220° steigt. Diese Produkte haben wir nicht weiter untersucht.

Bei der Destillation des mit Chamäleon oxydirten Produktes mit Wasserdampf bleibt in der Retorte eine unflüchtige, harzige Masse zurück, welche wahrscheinlich Oxydationsprodukte der ungesättigten Säuren enthält. Die mit Wasserdampf übergegangene Säure wurde wie die Orthosäure bearbeitet. Bei der Destillation der auf diese Weise erhaltenen Säure mit Dephlegmator steigt das Thermometer rasch bis 239°, wobei

der grösste Theil der Säure übergeht, während bis 241° nur noch wenig folgt.

Reine Metasäure unterscheidet sich scharf von der Ortho- und der Parasäure dadurch, dass sie nicht krystallinisch ist und eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit vorstellt, welche bei −15° nicht erstarrt und schwerer als Wasser ist. Ihr Geruch ist ziemlich schwach und erinnert an den der Heptanaphtensäure. Aber in unreinem Zustande riecht sie stärker und erinnert an Valeriansäure. Ihr Siedepunkt ist bei eingesenktem Thermometer 245°. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform oder Petroläther. Die Bestimmung des spec. Gew. ergab Folgendes:

Gewicht des Wassers bei 0° = 0,823 Grm.
„ „ „ „ 20° = 0,8205 „
„ der Säure „ 0° = 0,838 „
„ „ „ „ 20° = 0,8264 „

woraus sich $D\frac{0°}{0°} = 1{,}01822$ und $D\frac{20°}{20°} = 1{,}00719$ ergaben.

Die Bestimmung des spec. Gew. einer Säure anderer Darstellung mit einem anderen Pyknometer von grösserem Inhalt ergab $D\frac{0°}{0°} = 1{,}01785$ und $D\frac{20°}{20°} = 1{,}00673$; der Unterschied für 0° = 0,00037.

Das Natriumsalz bildet nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz allmählich eine weisse, amorphe Masse.

Das Kalksalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 4H_2O$, ist leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich. Beim Abdampfen der Lösungen bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens und nach langsamem Abkühlen krystallisirt es in feinen Nadeln, welche leicht an der Luft verwittern. Beim freiwilligen Eindunsten der Lösung krystallisirt es schlechter; es bildet sich auf der Oberfläche der Lösung eine Kruste, welche aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die wegen Verwitterung des Salzes schwierig auszuführende Bestimmung des Krystallwassers führt zu Zahlen, die mit der oben angegebenen Zusammensetzung am besten stimmen.

Das Barytsalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, enthält kein Krystallwasser. Es löst sich leichter in kaltem als in heissem Wasser.

Beim Eindampfen seiner Lösungen bildet sich ein fein krystallinischer Niederschlag, der sich in Flocken ansammelt und bei dem Abkühlen sich wieder auflöst. Wenn man in einem Probirrohre eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung erwärmt, so scheidet sich eine reichliche, sehr fein krystallinische Fällung ab. Aber diese Erscheinung ist nur bei vollkommen gesättigten Lösungen möglich. Bei der Krystallisation im Exsiccator bilden sich durchsichtige Krusten, welche aus Nädelchen bestehen, die nur bei starker Vergrösserung unter dem Mikroskop unterschieden werden können. Ein Tropfen concentrirter Lösung zeigt beim Erwärmen auf einem Deckglase eines Mikroskops gut aus gebildete Nadeln.

Das Zinksalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Zn+3H_2O$ (?), ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, in heissem aber weit weniger. Eine starke, wenn auch nicht vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung schied beim Erwärmen auf dem Wasserbade so viel mikroskopische Nadeln aus, dass die Lösung merklich dickflüssig wurde, aber beim Erkalten löst sich Alles vollkommen auf. Beim Krystallisiren im Vacuumexsiccator erscheinen anfangs die aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen, welche später alle Wände des Krystallisators in Form einer käseartigen Schicht bedecken. Die Bestimmung des Krystallwassers gab keine bestimmten Resultate, vielleicht wegen einer leichten Dissociation des Salzes beim Erhitzen.

Bei 100° war der Verlust 14,8 %, welchem das Mittel zwischen $2^1/_2H_2O$ (12,96 %) und $3H_2O$ (15,56 %) entspricht.

Das Silbersalz wird als pulverartiger Niederschlag erhalten, welcher aus mikroskopischen, in heissem Wasser unlöslichen Nädelchen besteht. Es ist gegen das Licht beständig, verträgt aber nicht Erwärmen.

Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. 0,469 Grm. gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrome 0,6608 Grm. CO_2, 0,2266 Grm. H_2O und 0,2026 Grm. Ag, was 38,42 % C, 5,30 % H und 43,19 % Ag entspricht. Die Verbindung $C_8H_{13}O_2Ag$ enthält 38,55 % C, 5,22 % H und 43,37 %.

Der Methyläther, $C_8H_{13}O_2CH_3$, von starkem Fruchtgeruch, destillirte im Dephlegmator bei 193°—195°. Nach dreimaligem Fractioniren siedete er mit eingesenktem Thermo-

meter bei 196°—197°. Spec. Gew. für $D\frac{0°}{0°} = 0{,}97297$ und $D\frac{20°}{20°} = 0{,}95841$.

Gewicht des Aethers bei 0° = 2,5881 Grm.
„ „ Wassers „ 0° = 2,6600 „
„ „ Aethers „ 20° = 2,5465 „
„ „ Wassers „ 20° = 2,6570 „

Eine andere Bestimmung für den Aether, welcher aus einer nicht durch Chamäleon gereinigten Säure erhalten wurde, ergab:

$$D\frac{0°}{0°} = 0{,}97372 \text{ und } D\frac{20°}{20°} = 0{,}96036.$$

Die Verbrennung wurde im geschlossenen Rohr ausgeführt.

0,3586 Grm. gaben 0,912 Grm. CO_2 und 0,338 Grm. H_2O oder 69,3% C und 10,47% H; berechnet: 69,2% C und 10,25% H.

Das Amid, $C_8H_{13}ONH_2$, erhält man leicht durch Erwärmen des Aethers mit einem Ueberschuss von gesättigtem Ammoniak bei 100° (während 24 Stunden) in zugeschmolzenen Röhren. Man kann sich von der Beendigung der Reaction überzeugen, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit herausnimmt; die Gegenwart einer ganz geringen Menge unzersetzten Aethers lässt sich durch seinen intensiven Geruch erkennen. Bei bedeutendem Ueberschuss von Ammoniak, in welchem das Amid ziemlich leicht löslich ist, wurden die geöffneten Röhren einige Zeit lang im Wasserbade erwärmt, wonach deren erkalteter Inhalt zu einem krystallinischen Brei erstarrte.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sich leicht löst, in glänzenden Blättchen, welche bei 155°—156° schmelzen. Im kalten Wasser löst es sich schwierig. Im Uebrigen ist es den obigen Isomeren ähnlich.

Die Bestimmungen des Stickstoffes gaben 9,75% und 9,5%; berechnet sind 9,8%.

Ein Versuch, die Metatoluylsäure wieder zurückzuerhalten, ist, wie im vorhergehenden Falle, misslungen. Beim Erwärmen der Hydrosäure mit wasserfreiem Kupfervitriol bei 280° während 10 Stunden verbrannte die Substanz und nur einige mikroskopische Krystalle konnte man in der Röhre beobachten. Nach vierstündigem Erwärmen auf 260° blieb im Gegentheil der grösste Theil der Säure unverändert. Vielleicht ist bei kurzem Erwärmen auf 280° das Resultat erfolgreicher.

Beim Erhitzen während der Dauer von 10 Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 280° (1 Ccm. Säure auf 100 Ccm. Jodwasserstoff) wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten. Nach der Reinigung und dem Kochem über Natrium fing er bei 100° an zu sieden, und der Hauptheil ging bei 103°—107° über, ein kleinerer Theil bei 120°. Dem Siedepunkte nach kann es ein Gemenge von Heptanaphten und Metaoctonaphten sein.

In seiner Untersuchung über die Hexahydroisophtalsäure erwähnt Villiger[1]) das ölige Produkt mit dem Geruche der Hexahydrobenzoësäure, welche der rohen Hydroisophtalsäure beigemengt war; wahrscheinlich ist dies unreine m-Hydrosäure gewesen.

Paramethylnaphtensäure, $C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3 & 1.\\ CO_2H & 4.\end{matrix}$

(Hexahydroparatoluylsäure, Cyclohexanmethylcarbonsäure 1. 4);

von S. Serebrjakoff.

Zur Reduction wurde zuerst eine Säure gebraucht, welche durch Oxydation des Cymols im Laboratorium dargestellt worden war; sie schmolz bei 179°. Später benutzten wir ein Präparat, welches, von Kahlbaum bezogen, nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 177°—179° schmolz und bei 273°—275°, bei vollkommenem Einsenken des Thermometers in Dampf, siedete.

Die p-Octonaphten- oder p-Methylnaphtensäure unterscheidet sich scharf von deren Isomeren durch ihre Unbeständigkeit unter verschiedenartigen Umständen; deshalb bietet ihre Gewinnung in reinem Zustande verhältnissmässig mehr Schwierigkeiten. Die Reduction wurde fünf Mal wiederholt und dabei wurden im Ganzen etwa 8 Grm. Natrium auf jedes Gramm der Säure, und auf 30 Grm. der Toluylsäure 500 Grm. Alkohol gebraucht. Die Ausbeute an rohem Produkt nach dem Abpressen betrug etwa 70%.

Wenn man nach dem Abtreiben des Petroläthers die Säure einer fractionirten Destillation mit Dephlegmator unterwirft, wie es bei den o- und m-Säuren geschah, so geht beinahe Alles von 240° bis 243° über, und das Destillat erstarrt

[1]) Ann. Chem. 276, 259.

sogleich zu einer krystallinischen Masse, in welcher aber die Anwesenheit eines ölartigen Produktes leicht zu erkennen ist. Nach sorgfältigem Abpressen und wiederholter Destillation erhält man dieselbe Siedetemperatur, das Destillat enthält aber wieder eine flüssige Säure. Bei dem Umkrystallisiren der ausgepressten Säure aus siedendem Wasser werden zweierlei Krystalle erhalten: sehr gut ausgebildete, kleine, glänzende Rhomben vom Schmelzp. 97°—100° und kleine Nadeln, welche bei 99°—102° schmolzen. Diese letzteren rein zu erhalten, hält schwer wegen der rhombischen Krystalle, die sich darauf setzen und ihren Schmelzpunkt erniedrigen. Ein viel besseres Resultat wird erhalten durch partielle Sättigung der Säure mit Alkali und Abdestilliren mit Wasserdampf. Nach Sättigung von $^2/_3$ der Säure mit Aetznatron wurde eine Säure vom Schmelzp. 104°—106° erhalten; nach Sättigung des Rückstandes zur Hälfte der Basis mit Schwefelsäure und nach neuem Abdestilliren schmolz die Säure bei 102°—104° und endlich nach Abscheiden des Restes der Säure wurde ein Produkt erhalten, welches bei 95°—99° schmolz. Wenn man die zwei ersten Theile vereinigt hat und $^1/_5$ davon mit Alkali sättigt und wiederum einer Destillation unterwirft, erhält man eine Säure vom Schmelzp. 106°—109°. Aus den Analysen ihres Silbersalzes konnte man schliessen, dass dies eine beinahe vollkommen reine Hexahydrosäure war. Doch reducirt sie immer noch ein wenig Chamäleon, und da in diesem Falle uns nicht die beste Darstellungsmethode der Säure interessirte, sondern die Bestimmung ihrer Eigenschaften in reinem Zustande, so gingen wir zu der Reinigung mit Hülfe des Chamäleons über. Dabei muss man darauf aufmerksam machen, dass, je niedriger der Schmelzpunkt der Säure ist, desto mehr Chamäleon gebraucht wird.

Zu diesem Zwecke musste die alkalische Lösung der Reductionsproducte vor dem Entfernen des Amylalkohols durch Abdampfen erst soweit neutralisirt werden, dass die Reaction nur deutlich alkalisch blieb. Das Abdampfen muss jetzt so weit getrieben werden, bis alles Glaubersalz in der Lösung, bei deren Abkühlen bis zur Zimmertemperatur, bleibe. Die nachher abgeschiedene krystallinische Säure wurde abfiltrirt, ausgepresst und wieder in Soda aufgelöst, welche nur

in kleinem Ueberschusse genommen wurde, dann mit einer 4procent. Chamäleonlösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Zufügen des Chamäleons etwa 10 Minuten lang gefärbt bleibt.

Die auf diese Weise gereinigte Säure kann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure entweder durch Abdestilliren mit Wasserdampf ausgeschieden werden, oder direct durch Filtriren. In beiden Fällen hat sie nach dem Abpressen und Austrocknen den wirklichen Schmelzpunkt. Auf diese Weise wurden 30% —40% reine Säure erhalten.

Die p-Octonaphtensäure ist eine krystallinische Substanz, welche leicht schon unter ihrem Schmelzpunkt sublimirt; deshalb muss die Bestimmung des letzteren in zugeschmolzenen Capillarröhrchen ausgeführt werden. Sie fängt an bei 109,5° zu erweichen und schmilzt bei 110°—111°. Bei dem Einsenken des Thermometers in die Säure, welche sich in einem weiten Probirröhrchen befindet, schmilzt sie genau bei 111°. Ihr Siedepunkt ist 245° beim Einsenken des Thermometers von Anschütz bis 200°, so dass der wirkliche Siedepunkt wahrscheinlich zwischen 246° und 247° liegt. Die Destillation verändert aber die Säure: das krystallinische Destillat enthielt immer ein ölartiges Produkt, infolge dessen der Schmelzpunkt wesentlich herabsinkt, so dass auf dem Wasserbade schon etwa die Hälfte der Säure geschmolzen ist. Erhitzt man die Säure in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 260°—270°, so wird sie theilweise flüssig und etwas bräunlich. Die von dem gefärbten flüssigen Theil gut abgepresste, weisse, krystallinische Säure schmolz grösstentheils bei 110°—111°. Der flüssige Theil entfärbt schnell 4procent. Chamäleonlösung. Es ist noch nicht mit Bestimmtheit zu sagen, worin diese Veränderung besteht. Es kann sein, dass hier eine Isomerisation stereochemischer Art vor sich geht, oder vielleicht oxydirt sich die Säure durch Luft, indem sie dabei in eine ungesättigte Säure übergeht. Diese Veränderlichkeit der Säure bei der Destillation hebt die Frage über ihren richtigen Siedepunkt auf. Man kann denken, dass die oben angegebene Temperatur nicht die eigentliche Siedetemperatur der krystallinischen Säure sei.

Die krystallinische Säure sublimirt schon bei 100° in Blättchen, und aus geschmolzenem Zustande erstarrt sie bei

110° zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Aus heissen, wässrigen Lösungen scheidet sie sich in Blättchen aus, ohne vorher eine Emulsion zu bilden. In kaltem Wasser löst sie sich sehr schwierig, in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther sehr leicht. In Chloroformlösung wirkt Brom nicht ein; die alkalische Lösung wird von Chamäleon sehr langsam angegriffen. Beim Aufbewahren im Exsiccator während einer Woche wird die Säure manchmal etwas bräunlich, und zeigt dann einen niedrigeren Schmelzpunkt. Eine solche Säure gewann wiederum die Eigenschaft, auf Chamäleon rasch einzuwirken, aber diese Veränderung ist vielleicht durch die Anwesenheit einer geringen Quantität von Beimischungen hervorgerufen, denn in anderen Fällen und unter denselben Bedingungen veränderte sich die Säure nicht. Bei dem Verdampfen ihrer Lösungen, welche einen grossen Ueberschuss von freiem oder kohlensaurem Alkali enthalten, stellte sich wieder die Eigenschaft ein, Chamäleon zu reduciren. Sie reagirt schwach auf Lackmuspapier.

Das Natronsalz, durch genaue Sättigung der Säure mit reinem Aetznatron dargestellt, gab bei langsamem Verdampfen auf dem Wasserbade kleine Nadeln, welche sich zu Büscheln gruppirten.

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, feinen Nadeln von ungefähr 4 Cm. Länge, die an der Luft nicht verwittern. Es ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich und nur etwas mehr in heissem. Beim Abdampfen der Lösungen werden sogleich die Krystalle des Salzes in ziemlich grossen Nadeln erhalten.

Das Barytsalz krystallisirt ebenso wie das Kalksalz, aber in kleineren Nadeln. In kaltem Wasser ist es etwas weniger löslich, als in siedendem; beim Abdampfen werden kleine Nadeln erhalten. Ueberhaupt ist es leichter löslich als das Kalksalz.

Das Zinksalz wird bei freiem Abdampfen in Krusten von krystallinischer Structur erhalten. Es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, und etwas weniger in heissem. Beim Erhitzen der gesättigten Lösungen scheidet sich eine geringe

Menge mikroskopischer Nädelchen aus, welche bei dem Erkalten sich wieder lösen.

Das Silbersalz wird in Form eines käseartigen Niederschlages erhalten, welcher sich sehr wenig in heissem Wasser löst. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es wenig gegen das Licht empfindlich, aber schon bei 80° wird es stark bräunlich, ebenso auch beim Kochen mit Alkohol. Die Analysen im Sauerstoffstrome gaben vollkommen genügende Resultate.

1. 0,428 Grm. gaben 0,6073 Grm. CO_2, 0,2024 Grm. H_2O und 0,185 Grm. Ag.

2. 0,4301 Grm. gaben 0,6112 Grm. CO_2, 0,2031 Grm. H_2O und 0,1861 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_8H_{13}O_2Ag$:	$C_8H_{11}O_2Ag$:
C	38,69	38,76	38,55	38,87 %
H	5,25	5,25	5,22	4,45 „
Ag	43,22	43,27	43,37	43,72 „.

Methyläther. Während die Aether der o- und der m-Säure schon bei der ersten Destillation einen ziemlich constanten Siedepunkt zeigten, siedete der Aether der p-Säure, in derselben Weise dargestellt, grösstentheils bei 190°—192°, geringe Mengen wurden aber auch bei 180°—190° und bei 192°—200° erhalten, was wahrscheinlich von der Unbeständigkeit der Säure und ihres Silbersalzes abhängt. Nach dem Fractioniren war der corrigirte Siedepunkt des Aethers 192°—194°, bei B = 748 Mm.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab Folgendes:

Gewicht des Wassers bei 0° = 1,6834 Grm.
„ „ Aethers „ 0° = 1,6307 „
„ „ „ „ 20° = 1,6047 „,

woraus $D\frac{0°}{0°} = 0{,}9687$ und $D\frac{20°}{20°} = 0{,}9532$.

1. 0,2215 Grm. gaben 0,5598 Grm. CO_2 und 0,2058 Grm. H_2O.
2. 0,2316 Grm. gaben 0,5852 Grm. CO_2 und 0,2150 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{13}O_2CH_3$:
C	68,94	68,91	69,23 %
H	10,34	10,32	10,26 „.

Amid. Beim Erhitzen mit starkem wässrigem Ammoniak auf 100° giebt der Methyläther sehr leicht Amid, welches die

Röhre mit feinen Krystallplatten füllt; nach einer Krystallisation aus heissem Wasser war der beständige Schmelzp. 220°—221° schon erreicht. Es krystallisirt in viereckigen, sehr dünnen Platten.

0,238 Grm. der Substanz gaben 0,02844 Grm. NH_3, entsprechend 9,84 % N; berechnet 9,92 %.

α-Octonaphtensäure.

Die vierte isomere Toluylsäure, Phenylessig- oder α-Toluylsäure wurde auch der Hydrogenisation unterworfen, aber zwei Versuche, die in dieser Richtung gemacht worden waren, gaben negative Resultate. Die von uns aus Naphtasäuren ausgeschiedenen Octonaphtensäure wollen wir, bis ihre chemische Natur vollständig aufgeklärt ist, vorläufig als α-Säure bezeichnen.

Die ersten Angaben über diese Säure wurden von uns im Jahre 1887 veröffentlicht.[1]) Später wurden die Untersuchungen dieser, wie auch anderer Naphtensäuren mit einigen Unterbrechungen (theils wegen Mangels an rohem Material, theils infolge unserer Beschäftigung mit anderen Arbeiten) fortgesetzt. Wir hatten schon längst diese Säure in Händen gehabt, und bezeichneten ihren Siedep. mit 238° (nicht corrigirt). Wir hegten aber den Wunsch, noch ein Mal unsere Beobachtungen zu revidiren und verschoben deshalb deren ausführliche Publication, in der Meinung, dass wir unser Recht, diese Arbeit ungestört zu Ende zu führen, vollkommen gesichert hätten, was aber nicht der Fall war. Ausserdem hatten wir eine vergleichende Untersuchung der isomeren Säuren vorgenommen, in der Absicht, die Structur der aus Naphta gewonnenen Säure $C_8H_{14}O_2$ auf diese Weise noch mehr aufzuklären. Die Beschreibung der Darstellung der Naphtensäuren aus roher Substanz auf ein anderes Mal verschiebend, werden wir uns darauf beschränken, für jetzt nur die Darstellung der reinen α-Säure anzuzeigen. Nach verschiedenen Versuchen blieben wir bei der Reinigungsmethode der Säure durch fractionirte Sättigung mit Alkali und dem Abdestilliren der freien Säure mit Wasserdampf stehen. Wir geben hier eine ziemlich ausführliche Beschreibung darüber, um zu ermöglichen, über die Reinheit der von uns erhaltenen Produkte zu urtheilen.

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 19, [2] 156.

Nach mehrfachem Fractioniren wurden Aether von den Siedepunkten 180°—182°, 184°—186°, 186°—187°, 189°—192°, 192°—195° und 195°—198° erhalten. Es muss aber bemerkt werden, dass wir bei unseren lang dauernden Untersuchungen der aus Naphta erhaltenen Säure zu der Ueberzeugung gekommen sind, dass, wie lange auch das Fractioniren fortgesetzt wird, kein Produkt von vollkommen beständigem Siedepunkt erhalten werden kann.

Die Analysen gaben folgende Werthe:

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}O_2CH_3$:
180°—182°	68,36 % C, 10,55 „ H, das Mittel von zwei Analysen.	67,6 % C, 9,85 „ H.
		$C_8H_{13}O_2CH_3$:
184°—186°	68,53 % C, 10,57 „ H „ „ „ „ „	69,23 % C, 10,25 „ H.
189°—192°	69,75 % C, 10,67 „ H „ „ „ „ „	
		$C_9H_{15}O_2CH_3$:
195°—198°	70,54 % C, 10,69 „ H, eine Analyse.	70,59 % C, 10,59 „ H.

Diese Resultate zeigen, dass der gesuchte Aether der Octonaphtensäure sich hauptsächlich in der Portion 189°—192° befand, aber er musste auch in den Nebenportionen reichlich enthalten sein. Es ist beachtenswerth, dass alle Portionen Aether, ausser den letzten, eine gleiche Menge Wasserstoff enthalten, und dabei immer etwas mehr, als es die Formel fordert, obgleich die Verbrennungen in offenen Röhren im Sauerstoffstrom ausgeführt wurden. Auf diese Weise erhält man bei der Anwendung von einem Chlorcalciumrohr gewöhnlich etwas weniger Wasserstoff gegen die Theorie, und nur bei Anwendung eines Schwefelsäureapparats einen kleinen Ueberschuss, der aber nicht 0,1 % überschreitet. Wir benutzen gewöhnlich einen Schwefelsäureapparat und erhielten einen Ueberschuss von etwa 0,4 %.

Auf Grund der Analysen wurde aus den bei 184°—186° siedenden Portionen wieder der bei 185° siedende Theil abdestillirt und zu den niedrigeren von 180°—184° siedenden gefügt, während die Portion 189°—192° bis 190° abdestillirt wurde. Es bildeten sich auf diese Weise die Portionen von

185°—190° und von 180°—185°. Jede von ihnen wurde jetzt mit einer Alkohollösung von Aetznatron verseift, mit Kohlensäure gesättigt, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zur gänzlichen Entfernung des Alkohols verdampft.[1])

Man destillirte dann die durch Schwefelsäure ausgeschiedene organische Säure, welche aus dem Aether 185°—190° erhalten wurde, mit Wasserdampf. Das ganze Destillat wurde sorgfältig aufgeschüttelt und $^1/_4$ davon abgetrennt und $^3/_4$ mit einer bestimmten Menge reinen kohlensauren Natrons bis zur Neutralreaction gesättigt, das ungesättigte Viertel hinzugesetzt und die freie Säure mit Wasserdampf abdestillirt. Besondere Versuche haben uns gezeigt, dass auf diese Weise die Nononaphtensäure entfernt wird, wenn sie sich in diesem Theile des Aethers befand. Sodann wurde zum Reste des Natronsalzes in solcher Quantität Schwefelsäure zugesetzt, dass nur die $^3/_4$ der organischen Säure ausgeschieden und wieder mit Wasserdampf abdestillirt wurden; das Destillat wurde mit Soda neutralisirt und endlich concentrirt. Hier war eine reine Säure mit C_8 (A) vorausgesetzt und im Reste (B) sollten hauptsächlich die Säure mit C_7 oder andere niedrig siedende, aber viel stärkere Säuren, als C_8, sich befinden.

Da die Portion der Salze aus dem Aether 180°—185° auch die Säure C_8 enthielt, so wurde sie mit dem Reste B vereinigt und zu dem Gemenge nach der Berechnung soviel Schwefelsäure hinzugesetzt, dass sich $^1/_3$ der organischen Säure abschied, dann mit Wasser abdestillirt, mit dem Theile A vereinigt und mit einem kleinen Ueberschuss Aetznatron concentrirt. Die daraus ausgeschiedene Säure wurde nach dem Ausziehen mit leichtem Petroläther (Siedep. 30°—40°) und nach dem Trocknen mit schwefelsauren Natron wieder einer Fractionirung mit Dephlegmator unterworfen, nachdem der Aether über dem Wasserbade abgetrieben war. Ein geringer, bis 228° übergegangener Theil enthielt Petroläther, sodann destillirte bis 235° eine Säure, welche Feuchtigkeit enthielt; der grösste Theil ging bei 235°—236° über; ein unbedeutender

[1]) Die Natronsalze der Naphtensäuren wurden in der Alkohollösung von der Kohlensäure zersetzt, unter Bildung von Soda und von freien Säuren.

Theil siedete bis 241°. Bei einer zweiten Destillation des Hauptproduktes ging zuerst eine etwas feuchte Säure bei 235° über, und beinahe Alles destillirte wieder bei 233°—236° (hauptsächlich bei 233°—234°).

Auf dieselbe Weise wurde auch der bei 190°—195° siedende Theil des Aethers bearbeitet; er sollte eine Beimischung der Säure mit C_9 enthalten, welche entfernt werden musste. Zu diesem Zwecke wurden $^3/_4$ des daraus erhaltenen Natronsalzes mit Schwefelsäure zersetzt, und die Säure C_9 mit Wasser abdestillirt. Ein Theil des unzersetzt gebliebenen Salzes wurde in Silbersalz übergeführt, dessen Analysen Zahlen gaben, welche vollkommen der Säure $C_8H_{14}O_2$ entsprachen. Die Säure wurde nun in freiem Zustande abgeschieden. Beim Fractioniren wurden dieselben Resultate erhalten, wie im vorhergehenden Falle.

Die α-Octonaphtensäure ist eine ölartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sogar bei $-20°$ nicht erstarrt. Ihr Geruch ist schwach, etwas ranzig. Sie ist wenig in kaltem Wasser löslich, viel reichlicher in heissem. Ihr Siedepunkt liegt beim Einsenken des Thermometers bei 237°—238°, B = 750 Mm. Spec. Gew. $D\frac{0°}{0°} = 1{,}0020$ und $D\frac{20°}{20°} = 0{,}98805$. (Das Wasser bei 0° = 1,3826 Grm.; die Säure bei 0° = 1,3855 Grm.; das Wasser bei 20° = 1,3809 Grm.; die Säure bei 20° = 1,3644 Grm.)

Das Natronsalz vertrocknet beim Abdampfen zu einem weissen Pulver. Das Kalksalz ist leicht in Wasser löslich, etwas weniger aber im heissen. Die über dem Wasserbade bis zur Erscheinung eines krystallinischen Häutchens, welches sich beim Erkalten wieder löst, abgedampfte Lösung krystallisirt im Exsiccator in Nadeln.

0,185 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0312 Grm. CaO, entsprechend 12,59% Ca; berechnet 12,42%.

Das Zinksalz wurde auf gewöhnliche Weise aus einer Säure erhalten, welche mit einer grossen Menge Wasser verdünnt war. Die schwache Lösung wurde bis zum Erscheinen eines Häutchens verdampft, dann mit zwei Tropfen Säure angesäuert und im Exsiccator stehen gelassen. Das Salz ist sehr schwer in Wasser löslich und krystallisirt in Form sehr kleiner Warzen. Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte

Lösung wird beim Erhitzen trübe und beim Erkalten wieder durchsichtig.

Das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag, welcher nur beim Sieden mit einer sehr grossen Menge Wasser sich löst und beim Erkalten in Warzen krystallisirt. Beim Erwärmen wird das Salz bräunlich, aber am Lichte verändert es sich nicht.

0,3303 Grm. Salz gaben 0,4623 Grm. CO_2, 0,1608 Grm. H_2O und 0,1433 Grm. Ag, entsprechend 32,17 % C, 5,4 % H und 43,38 % Ag; berechnet: 38,55 % C, 5,25 % H und 43,37 % Ag.

Eine ziemlich schwache Lösung Kalksalz gab folgende Reactionen:

Mit essigsaurem Blei eine weisse Trübung, die beim Erwärmen Flocken bildete, welche beim Sieden in Wasser löslich sind. Mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, der sich ziemlich leicht in Wasser löst. Mit Kupfervitriol einen blaugrünen Niederschlag, welcher in heissem Wasser sich schwer löst. Mit Quecksilberchlorid eine schwache Trübung. Mit einer starken Lösung von Chlorzink einen weissen Niederschlag, der im Wasser löslich ist. Beim Erwärmen einer solchen Lösung wird eine Trübung erhalten, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

Der Methyläther, aus reinem Silbersalz dargestellt, ist allen anderen Isomeren ähnlich und siedet bei 189°—190° (corr.).

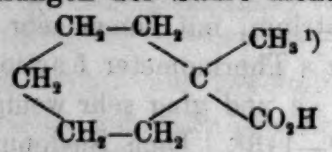
Das Amid, aus dem Methyläther dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei 128°—129° schmelzen.

9 Grm. der Säure wurden mit 10 Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure 45—48 Stunden lang auf 240°—250° erhitzt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde, nach einer Bearbeitung in der Kälte mit rauchender Salpetersäure und nach dem Kochen über Natrium, mit einem sehr kleinen Dephlegmator und Anschütz's Thermometer fractionirt. Das Sieden fing bei ungefähr 95° an und ging sehr wenig unter 100° über, das Uebrige bei 100°—113°. Dem Siedepunkt nach war es eine Mischung von Heptanaphten mit Octonaphten, was durch die Reaction mit Brom und Bromaluminium bestätigt wurde. Nach dem Umkrystallisiren der Bromprodukte aus heissem Benzol schmolzen die aus einem unter 100° siedenden Kohlen-

wasserstoff erhaltenen Nadeln bei 273°—275°, d. h. sie stellten eine Mischung von Pentabromtoluol mit Tetrabromparaxylol vor. Aus den Krystallen, welche dem bei 100°—113° siedendem Theile der Kohlenwasserstoffe entsprachen, gelang es, ein Produkt vom Schmelzp. 252° auszuscheiden, das reines Tetrabromparaxylol war. Folglich zersetzt sich auch diese Säure, gleich den oben beschriebenen Isomeren, theilweise beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Kohlensäure.

Der Vergleich der α-Säure mit der m-Octonaphtensäure lässt keinen Zweifel über ihre Isomerie. Die Umwandlung der α-Säure aber in ein Naphten C_8H_{16}, welches das Tetrabromparaxylol giebt, schliesst zugleich die Voraussetzung aus, dass die Säure zu einer anderen Polymethylenreihe als die der Naphtene gehört. Obgleich wir wissen, dass der Heptamethylenring mit Jodwasserstoff bei höherer Temperatur in einen Hexamethylenring übergeht, so kann die α-Säure keinen Heptamethylenring enthalten, da die Suberoncarbonsäure einen bedeutend höheren Siedepunkt und höheres spec. Gew. besitzen soll, während alle Derivate des Heptamethylens einen weit höheren Siedepunkt besitzen als die ihnen entsprechenden Isomeren, welche aus Hexamethylen entstehen können. Da der Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, der aus meiner Säure mit Jodwasserstoff entsteht, nach den Aeusserungen von O. Aschan vollständig mit dem Metaoctonaphten identisch ist, so ist die wahrscheinlichste Voraussetzung, dass die α-Octonaphtensäure der Metahexahydrotoluylsäure stereoisomer sei. Sie kann auch keine Hexahydrophenylessigsäure $C_6H_{11}CH_2CO_2H$ sein, welche ein Derivat des Aethylnaphtens $C_6H_{11}C_2H_5$ vorstellen muss.

Schliesst man die Möglichkeit der Stereoisomerie aus, so ist noch eine structurisomere Formel denkbar, welche den bekannten Umwandlungen der Säure nicht wiederspricht:



[1]) Diese Art der Ortsisomeren, welche den cyclischen Polymethylenverbindungen eigenthümlich sind, fordern, der Bequemlichkeit wegen, irgend eine Bezeichnung, ähnlich der, welche für aromatische Isomeren einen allgemeinen Gebrauch gefunden hat. Man könnte sie vielleicht durch g bezeichnen von γείτων (Nachbar).

	Zustand und Schmelzp.	Siedepunkt. Spec. Gew.	Natronsalz	Kalksalz	Baryumsalz	Zinksalz	Silbersalz	Methyläther Amid
o-Octonaphtensäure	krystallinisch 50°—52°	241°—242°	krystallinisch	Blätterförm. Krystalle, in heissem Wasser viel schwerer löslich	Gummiähnliche, klebrige Masse, leicht in kaltem Wasser und sehr schwer in heissem löslich	Wenig löslich in kaltem und schwieriger in heissem Wasser	Voluminöser Niederschlag	Der Aether siedet bei 190°. Amid schmilzt bei 180°—181°
m-Octonaphtensäure	Eine Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt	245° $D\frac{0°}{0°}=1{,}01822$ $D\frac{20°}{20°}=1{,}00719$	amorph	Feine Nadeln, viel leichter in heissem Wasser löslich	Krystallinische Krusten, schwieriger in heissem als in kaltem Wasser löslich	Warzen, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und sehr wenig in heissem	Pulverartiger Niederschlag	Der Aether siedet bei 196°—197°. Amid schmilzt bei 155°—156°
p-Octonaphtensäure	krystallinisch unbeständig 111°	246°—247°	kleine Nadeln	Lange Nadeln, in heissem Wasser etwas leichter löslich	Kleine Nadeln, in kaltem so wie in heissem Wasser fast gleich löslich	Krystallinische Blättchen, leicht in kaltem Wasser löslich, etwas weniger in heissem	Käseartiger Niederschlag	Der Aether siedet bei 192°—194°. Amid schmilzt bei 220°—221°
α-Octonaphtensäure	Eine Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt	237°—238° $D\frac{0°}{0°}=1{,}0020$ $D\frac{20°}{20°}=0{,}98805$	weisses Pulver	Nadelartige Krystalle, leichter in kaltem als in heissem Wasser lösl.	Klebrige Masse, leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich (Aschan)	Warzen, die sich schwer in kaltem und etwas weniger in heissem Wasser lösen	Flockenartiger Niederschlag	Der Aether siedet bei 189°—190°. Amid schmilzt bei 128°—129°

Nach dem, was wir über die isomerisirende Wirkung des Jodwasserstoffs bei höheren Temperaturen wissen, ist die Umwandlung der Säure von solcher Structur in Metadimethylnaphten nicht unwahrscheinlich.

Wir geben (S. 87) eine vergleichende Tabelle der Haupteigenschaften der vier isomeren Säuren.

Aus dieser Tabelle ist zu sehen, dass die Amide der Säuren die grössten Unterschiede aufweissen, namentlich in ihren Schmelzpunkten. Es ist zu bedauern, dass ihre sehr ähnliche Löslichkeit fast kein Mittel giebt, die Isomeren durch Krystallisation zu trennen; mehr Hoffnung in dieser Richtung geben die Kalk- und Zinksalze.

Die weiteren Untersuchungen der o- und m-Säuren hat Hr. Sernoff übernommen und aus den ersteren zwei gut krystallisirende Säuren: eine Monobromsäure und eine ungesättigte Säure, $C_8H_{12}O_2$, erhalten.

Die Untersuchungen der niedriger siedenden Aether natürlicher Naphtensäuren;

von Wl. Markownikoff.

Zur Untersuchung dienten die Methyläther, welche bei 150° bis 180° siedeten, in der Absicht, den Aether der Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure) auszuscheiden, welcher bei 181°—183° (corr.) siedete. Nach mehreren Destillationen mit Dephlegmator und einem verkürzten Thermometer wurde der Aether abgeschieden, welcher, nicht corrigirt, bei 180°—182° siedete.

Seine Analyse ergab: 67,89 % C und 10,33 % H; der Aether der Heptanaphtensäure enthält 69,23 % C und 10,26 % H.

Das diesem Aether entsprechende Amid gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser warzenartige, schwer lösliche Krystalle, welche bei 133°—138° schmolzen; aus der Mutterlauge wurden nach deren Verdampfen kleine, flache Nadeln erhalten, welche bei 132°—134° schmolzen. Das Amid der Hexahydrobenzoësäure schmilzt bei 185°—186°.

Nach fünfmaligem Fractioniren der Aether (vom Siedep. 175°—182°) wurde der Theil 180°—181° (corr.) zur Analyse genommen. Es wurden 68,35 % C und 10,36 % H erhalten. Der Schmelzpunkt des entsprechenden Amids erhöhte sich bis auf 133°—141° und aus der Mutterlauge bis auf 148°—152°.

Es war klar, dass wir mit einer Säure zu thun hatten,

welche eine Trennung in ihre Gemengtheile mittelst fractionirter Destillation nicht zuliess. Die Hexahydrobenzoësäure muss, wenn überhaupt, in sehr kleiner Menge darin enthalten sein.

Der Aether, welcher bei 180°—187° siedete, wurde verseift und sodann in der bei der α-Octonaphtensäure angegebenen Weise bearbeitet, die eine Hälfte der Säure mit Wasserdampf abgetrieben, die andere Hälfte aber mit Schwefelsäure ausgeschieden und mit Petroläther ausgezogen. Bei der Destillation beider Hälften der Säure aus einem Wurtz'schen Kolben zeigten sie dieselbe Siedetemperatur, was auf eine Beimischung hindeutete. Der Haupttheil siedete bei 233°—235°, ausserdem wurden kleine Portionen bei 228°—233° (hier konnte Feuchtigkeit zugegen sein) und bei 233°—238° und endlich der Rest bei 245° erhalten.

Zwei gleiche Analysen des Silbersalzes aus der Säure 228°—233° gaben im Durchschnitt 37,37% C, 5,30% H und 44,02% Ag, was auf die Anwesenheit der Säuren der fetten Reihe hindeutete.

Das Silbersalz der Säure, Siedep. 233°—235°, wurde in drei Fractionen niedergeschlagen. Der erste Niederschlag enthielt 37,36% C, 4,75% H und 44,38% Ag. Der zweite Niederschlag enthielt 49,57% Ag und der dritte 50,95% Ag.

Es war klar, dass hier eine Mischung von verschiedenen Säuren vorhanden war, welche eine ähnliche Siedetemperatur besassen, aber sich durch ihre Zusammensetzung scharf unterschieden. Ihre Theilung erschien vollkommen unmöglich wegen der geringen Menge der Substanz, die wir besassen.

Nachdem die Säuren, welche von 228° bis 235° siedeten, in Chloride und diese letzten in Amide verwandelt worden waren, gelang es uns, nach mehrfachen Krystallisationen aus heissem Wasser eine kleine Quantität eines Produktes in Form glänzender Blättchen zu erhalten, welche ziemlich bei 138°—140° schmolzen.

Da wir nicht die Absicht haben, zu diesen niedrig siedenden Aethern zurückzukehren, so theilen wir hier diese vorläufigen Recognoscirungsresultate mit, welche den künftigen Forschern einigermassen bei ihren Untersuchungen behülflich sein können.

Ich beabsichtige, die oben beschriebene Methode auch zur Reduction anderer aromatischer Monocarbonsäuren, sowie einiger Phenole anzuwenden.

Moskau, im December 1893.

Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid;

von

Wilh. Kolb.

In der Arbeit P. Klason's[1]): „Ueber das Radical Cyanur" findet sich eine Angabe des Autors, dass es nicht gelungen sei, Cyanuralkyle mittelst Cyanurchlorid und Zinkalkyl darzustellen. Auch Versuche, Cyanurchlorid und Jodalkyle auf Natrium einwirken zu lassen, führten zu keinem bemerkenswerthen Resultate.

Nach privater Mittheilung von Hrn. Dr. Finger ist es demselben bei gleichzeitig mit P. Klason ausgeführten ähnlichen Versuchen ebenfalls nicht gelungen, Cyanuralkyle zu erhalten; jedoch wurden hierbei Beobachtungen gemacht, welche späterhin verfolgt werden sollen.

Hr. Dr. Finger veranlasste mich, mit Hülfe einer Malonsäuresynthese zu versuchen, ob Cyanurtrimethyl zu erhalten sei. Die leichte Verseifbarkeit des Malonsäurediäthylesters legte den Gedanken nahe, dass es möglich wäre, mittelst der Einwirkung des Mononatriummalonsäurediäthylesters auf Cyanurchlorid Produkte zu bekommen, die zur Darstellung des Cyanurtrimethyls verwerthbar wären.

Je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen von Cyanurchlorid und Natriummalonsäureäthylester konnten Cyanurtrimalonsäurediäthylester, Monochlorcyanurdimalonsäurediäthylester und Dichlorcyanurmonomalonsäurediäthylester entstehen:

$$(CN)_3{-}CH(COOC_2H_5)_2;\quad (CN)_3{-}CH(COOC_2H_5)_2;\quad (CN)_3Cl$$

Die Verseifung des erstgenannten Esters mit Kalilauge würde zur Cyanurtrimalonsäure, die der beiden anderen zu den Oxycyanurmalonsäuren führen.

Die Verseifung mit Salzsäure ergäbe Cyanur-, resp. Oxy- und Dioxycyanuressigsäure, und eine weitere Abspaltung von

[1]) Dies. Journ. [2] 35, (1887) 82.

Kohlensäure könnte Cyanurtrimethyl, resp. Oxycyanurdimethyl liefern.

Die Bildung des di- und trisubstituirten Cyanurchlorids konnte nun experimentell trotz der unter den verschiedensten Verhältnissen angestellten Versuche nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sie entstanden meiner Ansicht nach immer zusammen. Bei einer mit Schwefelkohlenstoff versuchten Trennung wurde in geringer Menge in der Schwefelkohlenstofflösung einmal ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Analyse zufolge annähernd dem disubstituirten Cyanurchlorid entsprach; jedoch konnte eine weitere Bestätigung seiner Constitution nicht erhalten werden, da ich fast jedes Mal andere Erscheinungen und Bildungen beim Zusammenbringen der Ausgangsmaterialien im Verhältniss von einem Molekül Cyanurchlorid zu drei Molekülen Mononatriummalonsäurediäthylester fand. Nur das monosubstituirte Cyanurchlorid fand sich, wenn auch meist schon in Dioxycyanurmalonsäurediäthylester zersetzt, bei allen angestellten Versuchen.

Es ist nicht unwesentlich, einige Versuche anzugeben, die ich ausführte, um zu dem trisubstituirten Cyanurchlorid zu gelangen.

Zuerst wurde folgendes Verfahren angewandt:

Der Mononatriummalonsäureäthylester wurde zuerst dargestellt und auf drei Atome Chlor berechnet mit Cyanurchlorid in Aetherlösung auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler zur Reaction gebracht. Nach einigen Stunden zeigte die neutrale Reaction der Flüssigkeit das Ende der Umsetzung an. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde das gebildete Kochsalz mit kaltem Wasser aufgenommen, der Rückstand in Alkohol gelöst und mehrmals zur Reinigung aus diesem umkrystallisirt. Die in Nadeln krystallisirende Substanz zeigte sich in der Masse oft seideglänzend und, wenn sie ganz getrocknet mit einem Glasstab zerrieben wurde, elektrisch. Der Schmelzpunkt derselben war 190°. Vor dieser Temperatur färbte sich der Körper grünlichgelb, theilweise auch braun.

Die Berlinerblaureaction erwies den Stickstoffgehalt, während die Flammenreaction mittelst Kupferoxyd keine grüne Färbung ergab, die auf Anwesenheit von Chlor schliessen liess.

Trotzdem die Analysen des Körpers keine übereinstim-

menden Resultate zeigten, deuteten sie auf das trisubstituirte Produkt hin. Eine Molekulargewichtsbestimmung gab den Werth 548,8, für $C_{24}N_3H_{33}O_{12}$ berechnet 555.

Vermuthlich wirkte hier das bei dieser Darstellungsweise des Natriummalonsäureäthylesters aus metallischem Natrium und Malonsäurediäthylester in Aetherlösung unzersetzt bleibende Natrium, das nie ganz zu entfernen war, zerstörend auf das gebildete Produkt ein.

Ebenso wenig gelang es, auf folgende Art das trisubstituirte Cyanurchlorid zu gewinnen.

Natriumäthylat, in 10procent. alkoholischer Lösung mit dem Malonsäureäthylester zusammengebracht, wurde sofort mit Cyanurchlorid in ätherischer Lösung versetzt und auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abfiltriren wurde der Rückstand, meist aus Kochsalz bestehend, wie bei vorheriger Darstellungsweise weiter behandelt. Ein besseres Analysenresultat wurde auch hier nicht erzielt, und deshalb bei den weiteren Versuchen Cyanurchlorid und Mononatriummalonsäurediäthylester nur im einfachen Gewichtsverhältniss ihrer Moleküle zur Darstellung des monosubstituirten Cyanurchlorids zusammengebracht. Die Reaction trat unter Erwärmen sofort ein. Nach längerem Umschütteln wurde der alkoholhaltige Aether abfiltrirt und zum Abdunsten stehen gelassen. Dabei machte sich die Entwicklung von Salzsäure bemerkbar, und oft in dem Augenblick, wo fast aller Aether verdunstet war, und die feuchte Luft an den Rückstand gelangen konnte, trat eine Zersetzung unter Bildung von Salzsäuredämpfen ein. Es musste sich also ein Chlorid vorher gebildet haben, das ich mich vergebens bemühte, unzersetzt zu erhalten. Der Rückstand war

Dioxycyanurmalonsäureäthylester.

Aus kochendem Wasser mehrmals zur Reinigung umkrystallisirt, zeigte er den constanten Schmelzp. 181°. Er krystallisirte in weissen, glänzenden Nädelchen und löste sich leicht in Alkohol und Aether; unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff.

Die wässrige Lösung reagirte sauer, wie auch das Verhalten gegen Ammoniak und Alkalien auf sauere Eigenschaften hindeutete. Der Ester löste sich sehr leicht in Ammoniak,

Natronlauge und kohlensaurem Natrium und fiel mit Essigsäure wieder aus.

Analyse:

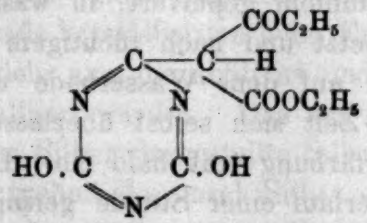
1. 0,1281 Grm. Substanz gaben 0,2072 Grm. CO_2 u. 0,0630 Grm. H_2O.
2. 0,0863 Grm. Substanz gaben 0,1401 Grm. CO_2 u. 0,0402 Grm. H_2O.
   0,1481 Grm. Substanz gaben bei 13° und 751,5 Mm. Dr. 20 Cm.³ N.

	Berechnet für $C_{10}N_2H_{12}O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	44,28	44,11	44,27 %
H	4,8	5,4	5,14 „
N	15,5	—	15,75 „.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Lösungsmittel: Eisessig (Constante = 39).

Berechnet für $C_{10}N_2H_{12}O_6$:	Gefunden:
271	278,6 u. 280,4.

Auf Grund dieser Analysen ist folgende Constitutionsformel anzunehmen:



Das Silbersalz. — Die Estersäure wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und mit der zur Bildung des drei Atome Silber enthaltenden Silbersalzes quantitativ nöthigen Menge Silbernitrat versetzt. Der weisse, krystallinische Niederschlag schwärzte sich sehr leicht am Licht. Er wurde sofort nach dem Fällen abfiltrirt und bei Lichtabschluss mit Alkohol und Aether über dem Filter gleich getrocknet.

Analyse:

0,2303 Grm. Substanz gaben 0,1253 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}N_2H_{10}Ag_2O_6$:
Ag	54,4	54,6 %.

Hatte man Ammoniak nur bis zur Neutralisation zugegeben, so bildete sich ein Silbersalz, bei welchem wahrscheinlich nur das Wasserstoffatom an der Malonsäuregruppe durch Silber ersetzt war, während bei jenem auch die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen gegen Silber ausgetauscht waren. Das

einfach substituirte Silbersalz, ebenfalls weiss krystallinisch, schwärzte sich erst bei längerer Einwirkung des Tageslichtes.

Analyse des bei 140° getrockneten Silbersalzes:

0,0744 Grm. Substanz gaben 0,0211 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}N_2H_{12}AgO_6$:
Ag	28,4	28,5 %.

Der Beweis, ob in der That das Wasserstoffatom der Malonsäuregruppe durch Silber ersetzt ist, könnte durch die Darstellung des Methylderivats mittelst Jodmethyl und Vergleich des erhaltenen Produktes mit dem aus Cyanurchlorid und Natriummethylmalonsäureäthylester dargestellten erbracht werden. Letztere Synthese ist vor der Hand nicht gelungen und bleibt vorbehalten.

Der monomethylirte Ester. — Das einfach substituirte Silbersalz wurde staubfein gepulvert, in wasserfreiem Aether mit Jodmethyl versetzt und nach tüchtigem Umschütteln bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler längere Zeit sich selbst überlassen. Die charakteristische Jodsilberfärbung trat bald ein. Die Ausbeute des Esters war nach Verlauf einer Stunde gering und schien mit der Länge der Zeit des Stehenlassens zuzunehmen.

Das Jodsilber wurde abfiltrirt, und das Filtrat abgedunstet. Es blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück, die aus Aether und Alkohol in Nädelchen auskrystallisirte; diese zeigten keinen genauen Schmelzpunkt. Im Roth'schen Apparat färbten sie sich gegen 148° gelb und schmolzen zwischen 168° und 171°.

Der Ester löste sich leicht in Ammoniak und fiel mit Salzsäure wieder aus. Beim gelinden Erwärmen mit Natriumcarbonat entwickelte sich Kohlensäure; er hatte somit saure Eigenschaften, die für die Annahme sprechen könnten, dass die eingeführte Methylgruppe die Hydroxylgruppen des Cyanursäurerests unberührt gelassen hätte.

Analyse:

1. 0,2004 Grm. Substanz gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,0970 Grm. H_2O.
   0,0542 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 746 Mm. 7,2 Cm.³ N.
2. 0,0544 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm. CO_2 u. 0,0273 Grm. H_2O.
   0,0460 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 752 Mm. 6 Cm.³ N.

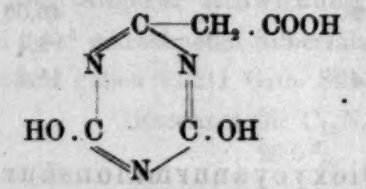
	Berechnet für $C_{11}N_2H_{15}O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,32	46,08	46,14 %
H	5,3	5,4	5,57 „
N	14,74	15,2	14,98 „.

Dioxycyanurmalonsäure.

Die Verseifung des Dioxycyanurmalonsäurediäthylesters durch Erwärmen mit wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade scheint nicht glatt zu verlaufen. Zwar wurde die Abspaltung von Alkohol durch die Jodoformreaction nachgewiesen; die freie Säure konnte jedoch bis jetzt nicht erhalten werden. Auch mit alkoholischer Kalilauge wurde versucht, die Säure auf folgende Weise zu bekommen. Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Kaliumsalz des Esters fiel aus und löste sich beim Erwärmen wieder auf. Nach ungefähr sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade krystallisirten beim Erkalten des Alkohols kleine, weisse Nadeln aus, die abfiltrirt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das aus diesen durch Fällen mit salpetersaurem Silber dargestellte Silbersalz ergab bei der Analyse den Silbergehalt des durch Silber einfach substituirten Dioxycyanurmalonsäurediäthylesters. Es hatte somit keine Verseifung stattgefunden.

Der Ester wurde deshalb zur Erzielung einer kräftigeren Einwirkung mit wässriger Kalilauge im Ueberschuss auf freiem Feuer nicht ganz bis zum Kochen der Lösung längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure neutralisirt, und die Lösung mit essigsaurer Kupferlösung versetzt. Es entstand kein bemerkenswerther Niederschlag, wie auch mit Chlorcalcium und Chlorbaryum ein solcher nicht erhalten worden war. Leitete man nun Schwefelwasserstoff ein, so fiel Kupfersulfid aus, welches abfiltrirt wurde, während das Filtrat mit Aether im Scheidetrichter geschüttelt und getrennt wurde. Beim Abdunsten des Aethers blieb ein weisser Rückstand, der in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten theils in dünnen Täfelchen, theils in Nädelchen ausfiel und den Schmelzp. 118° zeigte. Ob hier abgespaltete Malonsäure vorlag, konnte wegen Mangels an Material vor der Hand nicht entschieden werden.

Dioxycyanuressigsäure:



Der Dioxycyanurmalonsäurediäthylester wurde mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre langsam auf 130° erhitzt und 3—4 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl. Nach geringem Eindampfen des Röhreninhalts schieden sich beim Erkalten weisse, nadelförmige Krystalle aus. Sie lösten sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem und in concentrirter Salzsäure, gar nicht in Chloroform.

Die wässrige Lösung reagirte stark sauer. Der Körper löste sich unter Kohlensäureentwicklung in Natriumcarbonat, ebenso leicht in Ammoniak.

Hatte man ganz reinen Dioxycyanurmalonsäurediäthylester zur Verseifung verwandt, so war das auskrystallisirende Produkt derselben analysenrein; andernfalls genügte zur Reinigung eine einmalige Umkrystallisirung aus concentrirter Salzsäure.

Bei 180° fing der Körper an, sich zu zersetzen und wurde bei höherer Temperatur schwarz, ohne zu schmelzen.

Analyse:

0,1125 Grm. Substanz gaben bei 16° und 746 Mm. 24,5 Cm.³ N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5N_3H_5O_4$:
N	24,82	24,56 %.

Das Silbersalz. — Die Säure wurde durch Ammoniak neutralisirt und mit der auf drei einzuführende Atome Silber berechneten Menge Silbernitrat tropfenweise unter beständigem Umrühren in der Kälte versetzt. Das Silbersalz fiel als weisser, krystallinischer Niederschlag aus; es wurde mit Wasser decantirt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Es ist wenig lichtempfindlich und enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 140° vollständig verliert.

Krystallwasserbestimmung des exsiccatortrocknen Salzes:

0,1515 Grm. Substanz verloren bei 140° 0,0055 Grm. H_2O.

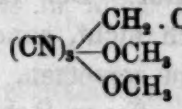
	Gefunden:	Berechnet für 1 Mol. H_2O:
H_2O	3,63	3,5 %.

Analyse des bei 140° getrockneten Silbersalzes.
0,1536 Grm. Substanz gaben 0,1000 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5N_3H_2Ag_3O_4$:
Ag	65,1	65,7 %.

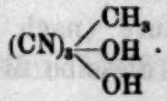
Dioxycyanurmethyl.

Man sollte erwarten, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Dioxycyanuressigsäure ein Ester von der Formel:



entstehen würde.

Die Untersuchungen des nach folgendem Verfahren erhaltenen Produktes ergaben auf Grund der Analysen jedoch den Körper:



Die Abspaltung der Methylgruppen an den beiden Hydroxylen dürfte durch entstandenen Jodwasserstoff bewirkt worden sein, während eine leicht mögliche Abscheidung von Jod zersetzend auf die Essigsäuregruppe des Silbersalzes eingewirkt haben könnte.

K. Birnbaum[1]) hatte schon analoge Zersetzungen des Silberacetats durch Jod unter Abspaltung von Kohlensäure beobachtet und beschrieben.

Es folgen hier, vorbehaltlich weiterer Untersuchungen, die vorläufig bei der nachstehenden Darstellungsweise gemachten Beobachtungen und die Analysen:

Das fein gepulverte Silbersalz der Dioxycyanuressigsäure wurde mit etwas mehr als der auf drei Atome Silber berechneten Menge Jodmethyl in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler einige Stunden lang gekocht. Der Alkohol wurde von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirt und verdunstet. Es blieb eine weisslich-gelbe, oft braune

[1]) Ann. Chem. 152, 111.

Masse zurück, die sich in Alkohol und Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol schwerer, in Chloroform und Aether fast unlöslich zeigte.

Sie löste sich ferner in Ammoniak und entwickelte mit Natriumcarbonat Kohlensäure, hatte auch auf Lackmus geprüft die Eigenschaften einer Säure.

In der eben ausreichenden Menge Alkohol gelöst, fiel bei Zugabe von Aether eine weisse, krystallinische Masse aus, die analysenrein war.

Der sehr leichte Körper enthielt 1 Mol. Wasser, das er zwischen 100° und 110° verlor. Bei 110° fing er an, etwas zu sublimiren, schmolz jedoch nicht, sondern fing bei 200° an, sich unter Schwarzwerden zu zersetzen.

Die Substanz schien im offenen Rohre mit Sauerstoff sehr schwer verbrennlich zu sein. Es genügte jedoch, den Körper mit Kupferoxyd zu mischen, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen. Eine Kohlenstoffbestimmung, die ich auf nassem Wege mittelst Chromsäure (nach Messinger) zur Sicherstellung ausführte, hatte dieselbe Menge Kohlenstoff geliefert.

Krystallwasserbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz:

0,0862 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0110 Grm. H_2O.

	Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O	12,4	12,7 %.

Analyse:

1. Nach Messinger: 0,2076 Grm. Substanz gaben 0,2520 Grm. CO_2.
2. 0,0176 Grm. Substanz gaben 0,0213 Grm. CO_2 u. 0,0082 Grm. H_2O.
   0,0207 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 746 Mm. 5,2 Cm.³ N.

	Berechnet für $C_4N_2H_7O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	33,1	33,11	33,01 %
H	4,8	—	5,17 „
N	28,96	—	29,21 „.

Das Silbersalz. — Dioxycyanurmethyl wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, und die berechnete Menge Silbernitrat tropfenweise unter ständigem Umrühren in der Kälte zugefügt. Es fiel das sehr lichtempfindliche Silbersalz krystallinisch aus. Nach dem Decantiren getrocknet, zeigte es sich beim Erhitzen im Röhrchen wasserhaltig.

Krystallwasserbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz:
0,1018 Grm. Substanz verloren bei 160° 0,0122 Grm. H_2O.

	Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O	11,67	11,98 %.

Analyse des bei 160° getrockneten Salzes:
0,1022 Grm. Substanz gaben 0,0643 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_4N_2H_2Ag_2O_2$:	Gefunden:
Ag	63,2	62,91 %.

Für das Entgegenkommen, das ich während Durchführung vorstehender Arbeit seitens der Herren Prof. Dr. Naumann und Dr. Finger stets in allen Beziehungen gefunden habe, sage ich besten Dank.

Giessen, Universitätslaboratorium von Prof. Naumann.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Dreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren;

von

F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein u. P. Offenhauer.

(Im Auszuge aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-phys. Classe 1893 S. 604, von dem Verfasser mitgetheilt.)

Wir haben bereits im Jahre 1885 (Abh. IV[1]) den Wärmewerth einer grösseren Zahl der einbasischen, gesättigten, aliphatischen Säuren durch Verbrennung der Silbersalze derselben mit Kaliumchlorat ermittelt. Dabei ergab sich eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zwischen den von uns bestimmten und den später von Louguinine[2]) gefundenen Werthen, wie

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 407.
[2]) Ann. Chim. [6] 11, 220.

in Abh. XIV[1]) gezeigt worden ist. Trotz dieser Uebereinstimmung mussten aber Zweifel in die völlige Richtigkeit jener Beobachtungen aus mehreren Gründen in uns erwachen und zwar:

1. Weil wir durch unsere neueren Untersuchungen erkannt haben, dass die sämmtlichen nach der Kaliumchloratmethode ermittelten Werthe, infolge der Einführung von nicht ganz richtigen Constanten, um etwa 2% zu tief liegen.

2. Weil neue, mit der Berthelot'schen Bombe ausgeführte Bestimmungen des Werthes der Laurin- und Myristinsäure um 1,5% höhere Werthe gegen früher ergaben (Abh. XXII[2]).

3. Weil jene Untersuchungen für den Zuwachs von CH_2 in der homologen Reihe eine mittlere Erhöhung des Wärmewerthes von 154,3 Cal. ergeben haben, während nach unseren neueren Bestimmungen (Abh. XXV[3]) eine Vermehrung des Wärmewerthes von 156,6 Cal. für jedes Glied der Reihe, mit der Essigsäure beginnend und mit der Behensäure endigend, zu erwarten war.

4. Weil inzwischen von Berthelot[4]) neue Bestimmungen des Werthes der Ameisensäure und der Essigsäure ausgeführt worden sind, welche so genau mit den von Jahn[5]) auf ganz anderem Wege gefundenen Zahlen übereinstimmen, dass an der Richtigkeit derselben nicht zu zweifeln ist, während die früher ermittelten Werthe ebenfalls kleine Abweichungen zeigen.

Alles dieses veranlasste uns, die Untersuchung von Neuem aufzunehmen, um zu genauen Werthen zu kommen.

Unsere Verbrennungen wurden, soweit sie hier in Betracht kommen, mit einer Ausnahme, in dem Berthelot'schen Apparate, immer in auf 25 Atm. comprimirtem Sauerstoff ausgeführt. Ausser der Berthelot'schen Bombe verfügen wir seit etwa Jahresfrist noch über den von Mahler construirten, gleichen Zwecken dienenden Apparat. Der Mahler'sche Apparat[6]), von seinem Erfinder für technische Zwecke bestimmt, gestattet, wie wir uns durch hunderte von Versuchen überzeugt haben, ebenso genaue Messungen, wie die Berthelot'sche Bombe und kann dieselbe

---

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 139. [2]) Das. 42, 374. [3]) Das. 44, 394.

[4]) Ann. Chim. [6] 28, 137; Compt. rend. 114, 1148.

[5]) Ann. Phys. [2] 37, 414, 430.

[6]) Contribution à l'étude des combustibles, Paris, Librairie polytechnique Baudry et Comp. 1893.

bei den exactesten wissenschaftlichen Untersuchungen völlig ersetzen. Da derselbe in vorzüglichster Ausführung zu dem verhältnissmässig billigen Preise von 450 Frs. von dem Mechaniker L. Golaz in Paris (Rue St. Jacques 282) geliefert wird, so ist den Forschern, welche nicht in der Lage sind, sich den Berthelot'schen Apparat zu verschaffen, damit ein Instrument gegeben, mit dessen Hülfe die Ausführung derjenigen thermochemischen Messungen, bei welchen man bis dahin ausschliesslich auf die Bombe angewiesen war, ermöglicht wird. Der Mahler'sche Apparat unterscheidet sich im Wesentlichen von dem Berthelot'schen nur dadurch, dass er an seiner Innenfläche mit einem Emailüberzuge versehen ist, wodurch das Eisen ebenso gut vor der Verbrennung und vor dem Angriffe der Säuren bewahrt bleibt, wie dieses durch das dicke Platinfutter jenes Apparates, mit mehr als 1200 Grm. Platin, geschieht.

Mahler giebt seinem Apparate einen Innenraum von 652 Ccm. Grösse. Da ein so grosses Volum aber nur für gewisse Zwecke, für Verbrennungen von Gasen erwünscht ist, während man im übrigen mit einem etwa halb so grossen Apparate vollständig ausreicht, so haben wir den für uns bestimmten entsprechend verkleinern lassen. Der Apparat, mit welchem wir arbeiten, hat einen Fassungsraum von 342 Ccm. und ist daher noch etwas grösser als unsere Bombe, welche ein Volumen von 294 Ccm. hat. Mit der Vergrösserung des Apparates vermehrt sich die Masse desselben in entsprechendem Verhältnisse, damit steigert sich der Wasserwerth und damit wieder die Grösse der dafür in Rechnung zu setzenden Zahl. Ausserdem muss das Calorimetergefäss in seiner Grösse dem Volum des Verbrennungsapparates angepasst werden. Da nun unser Berthelot'scher Apparat in seinen Abmessungen sich als sehr zweckentsprechend erwiesen hat, so zogen wir es vor, den Mahler'schen Apparat in ähnlicher Grösse ausführen zu lassen.

Erste Bedingung für die Sicherung der Resultate ist die genaue Kenntniss des Wasserwerthes des Apparates mit seinem Zubehör. Da dieser für jeden einzelnen Apparat ermittelt werden muss, so glauben wir Denen, die künftig ähnliche Untersuchungen vornehmen wollen, einen Dienst zu erweisen, wenn wir hier die Einzelheiten unserer Bestimmungen anführen.

Ermittelung des Wasserwerthes des Apparates.

Als wir vor sechs Jahren in Besitz der Berthelot'schen Bombe kamen, waren wir darauf angewiesen, den Wärmewerth derselben nach der Mischungsmethode zu bestimmen. Die zu diesem Zwecke ausgeführten, höchst mühevollen Operationen, welche unsere Arbeitskraft für reichlich ein halbes Jahr in Anspruch nahmen, sind in Abh. XVI[1]) beschrieben. Ein so umständliches Verfahren waren wir gezwungen anzuwenden, weil wir damals nicht über Substanzen von genügend genau bekanntem Wärmewerthe verfügten, durch deren Verbrennung wir eine bestimmte Menge von Wärme auf den Apparat übertragen konnten. Gegenwärtig liegt eine genügend grosse Zahl von Substanzen vor, deren Wärmewerth aus übereinstimmenden Untersuchungen von Berthelot und uns mit aller Sicherheit bekannt ist. Wir brauchen daher nur eine bekannte Menge eines solchen Körpers im Apparate zu verbrennen und die dadurch hervorgerufene Temperaturzunahme zu messen.

Es sei W die im Apparate durch die Verbrennung einer bekannten Substanzmenge erzeugte Wärme.

Es sei ferner δ die dadurch bewirkte Temperaturzunahme des Apparates sammt seiner Wasserfüllung.

Dann entspricht $\frac{W}{\delta}$ der Zahl von Calorien, welche dem Apparate, sammt der Wasserfüllung, zugeführt werden muss, um denselben um 1^0 zu erwärmen. Das ist aber sein Wasserwerth. Der Wasserwerth des leeren Apparates ist demnach $\frac{W}{\delta} - Aq.$, worin Aq. die bekannte Menge von Wasser, welche sich in dem Calorimetergefässe findet.

Wir haben z. B. in einem Versuche durch Verbrennung von 1,0143 Grm. Hippursäure eine Wärmemenge von 5749,3 cal. erzeugt. Dazu kommen noch 14,6 cal. als Verbrennungswärme des Eisendrahtes, dessen wir uns zur Zündung der Substanz bedienen, sowie 19,6 cal. als Bildungswärme der bei der Verbrennung entstandenen Salpetersäure.[2]) Wir haben daher:

Substanz . . .	5749,3 cal.
Eisen	14,6 „
Salpetersäure . .	19,6 „
W =	5783,5 cal.

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 503. [2]) Das. S. 522.

Die wirkliche Temperaturzunahme betrug 2,0441°. Es ist demnach der Wasserwerth des Apparates W_a mit der Wasserfüllung:

$$W_a = \frac{W}{\delta} = \frac{5783,5}{2,0441} = 2829,4 \text{ Grm.}$$

Die in das Calorimetergefäss eingewogene Menge von Wasser betrug 2391,0 Grm. und darnach ist der Wasserwerth des leeren Calorimeters 2829,4 — 2391,0 = 438,4 Grm.

Der grosse Vortheil dieser Methode beruht darin, dass der Wasserwerth des ganzen Apparates mit all seinem Zubehör in einer Operation ermittelt wird und zwar unter Bedingungen, welche völlig den Umständen entsprechen, unter denen die späteren Operationen ausgeführt werden. Selbstverständlich hängt dabei Alles von der genauen Kenntniss des Wärmewerthes der angewandten Substanz ab, da die geringste Unrichtigkeit im erhöhtem Maasse in der Restzahl, in dem Wasserwerthe, zum Ausdrucke kommt. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, sollte man Reihen von Beobachtungen mit mindestens zwei verschiedenen Substanzen ausführen. Wir haben mit vier verschiedenen Substanzen, mit Hippursäure, Campher, Benzoësäure und Rohrzucker, also mit Stoffen, deren Wärmewerthe weit auseinander liegen, gearbeitet. Da wir in allen Fällen Uebereinstimmung im Wasserwerthe fanden, so ist damit der Beweis geführt, dass einerseits der Wasserwerth richtig ermittelt ist, und dass ferner die Wärmewerthe sämmtlicher Substanzen genau richtig sind.

Die Wärmewerthe der von uns verwandten Substanzen betragen nach unseren und nach Berthelot's Ermittelungen für ein Gramm bei constantem Volum:

	Stohmann cal.	Berthelot cal.
Hippursäure . . .	5668,2	5659,3
Campher	9291,6	9288,0
Rohrzucker	3955,2	3961,7
Benzoësäure . . .	6322,3	6322,1.

Wir haben den folgenden Berechnungen die von uns ermittelten Werthe zu Grunde gelegt.

Uebersicht der Bestimmungen des Wasserwerthes des Calorimeters.

Nr.	Substanz	Im Calorimeter producirte Wärme				Temperatur-zunahme ϑ	$\frac{W}{\vartheta}$	Wasserfüllung Aq.	Wasserwerth des Apparats $\frac{W}{\vartheta} - Aq.$
		Aus der Substanz	Aus verbranntem Eisen	Aus gebildeter Salpetersäure	Im Ganzen W				
		cal.	cal.	cal.	cal.	Grad	cal.	Grm.	Grm.
1.	1,0143 Grm. Hippursäure	5749,8	14,6	19,6	5783,5	2,0441	2829,4	2391,0	438,4
2.	0,9537 „ „	5405,8	14,6	18,3	5438,7	1,9230	2828,2	2391,0	437,2
3.	0,9469 „ „	5367,2	14,6	17,4	5399,2	1,9084	2829,2	2391,0	438,2
4.	0,9302 „ Campher	8643,0	14,6	21,8	8679,4	3,0673	2829,6	2391,0	438,6
5.	0,9408 „ „	8741,5	7,3	21,4	8770,2	3,1020	2827,3	2391,0	436,3
6.	0,9354 „ „	8691,4	7,3	21,6	8720,3	3,0865	2825,2	2391,0	434,2
7.	0,9997 „ Rohrzucker	3954,0	7,3	11,5	3972,8	1,4048	2828,0	2391,0	437,0
8.	1,1128 „ „	4401,3	7,3	12,0	4420,6	1,5639	2826,6	2391,0	435,6
9.	1,0966 „ Benzoësäure	6933,0	7,3	14,3	6954,6	2,4623	2824,4	2391,0	433,4
10.	1,0585 „ „	6692,2	7,3	15,4	6714,9	2,3730	2829,7	2391,0	438,7
11.	0,9830 „ „	6214,8	7,3	15,0	6237,1	2,2052	2828,3	2391,0	437,3

Bei einer gleichmässigen Füllung des Apparates mit 2391 Grm. Wasser schwanken daher die Ermittelungen des Wasserwerthes des gefüllten Apparates innerhalb der Extreme von 2824,4 Grm. als Minimum bis 2829,7 Grm. als Maximum, während die eingeführten Wärmemengen sich innerhalb der Grenzwerthe von 3972,8 cal. bis zu 8770,2 cal. bewegen. Wir haben daher eine Uebereinstimmung der Resultate, welche nicht grösser gedacht werden könnte. Auf Grund dieser Bestimmungen nehmen wir das sich ergebende Mittel

436,8 Grm.

als Wasserwerth des leeren Apparates an.

Um mit runden Zahlen rechnen zu können, bringen wir bei allen Bestimmungen 2363,2 Grm. Wasser in das Calorimetergefäss. Es ist demnach der Wasserwerth des ganzen Apparates:

Wasser . . .	2363,2 Grm.
Apparat . . .	436,8 „
Wasserwerth .	2800,0 Grm.

Um eine weitere Controle zu haben, verfahren wir häufig so, dass mit derselben Substanz Verbrennungen im Berthelot'schen und im Mahler'schen Apparate ausgeführt werden. Bei Uebereinstimmung der Zahlen haben wir die Sicherheit, dass der Wasserwerth beider Apparate richtig bestimmt ist. Um beliebige Beispiele unter vielen herauszugreifen, so ergaben folgende Substanzen pro Gramm:

	Arachinsäure	Salicylsäure-Guajacolester
im Berthelot'schen Apparate	9690,1 cal.	6508,3 cal.
	9683,4 „	6520,0 „
im Mahler'schen Apparate .	9672,3 „	6522,0 „
	9683,4 „	6517,7 „
Mittel	9681,4 cal.	6517,0 cal.

Da ersterer Apparat einen Wasserwerth von 2500 cal. hat, während der des letzteren 2800 cal. beträgt, so wäre eine solche Uebereinstimmung nicht möglich, wenn der eine oder der andere Werth mit einem Fehler behaftet wäre.

Endlich haben wir den Wasserwerth des ganzen Apparates noch aus der specifischen Wärme seiner Bestandtheile berechnet. Bei unseren früheren Untersuchungen[1]) hat sich

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 532.

völlige Uebereinstimmung zwischen den nach dieser Methode ermittelten und den direct, nach der Mischungsmethode, gefundenen Werthen ergeben. Wir hatten damals die specifische Wärme des zur Anfertigung des Apparates verwandten Gussstahles selbst bestimmt und zu 0,10968 gefunden. Als wir diese Zahl in unsere jetzige Rechnung einsetzten, fanden wir für den Wasserwerth des Apparates 447,1 cal. Diese Differenz gegen die obigen Bestimmungen musste unser Befremden erregen. Auf unsere Anfrage erklärte uns der Verfertiger, dass zu den Mahler'schen Apparaten jetzt nicht mehr Gussstahl, sondern weiches Eisen, fer doux, also wohl Schmiedeeisen, verwandt wird. Es erschien uns kaum der Mühe werth, noch einmal die specifische Wärme dieser Eisensorte selbst zu ermitteln. Nimmt man dafür den von Pettersson und Hodelius[1]) gefundenen Werth mit 0,108079, so ergiebt sich für unseren Apparat ein Wasserwerth von 442,1 cal., der sich also dem gefundenen sehr nähert. Da dieser Werth mit einer aus der Unkenntniss der wahren specifischen Wärme des angewandten Eisens hervorgehenden Unsicherheit behaftet ist, so können wir ihn nur als Näherungswerth betrachten.

A) Einbasische Säuren.

Um die Wärmewerthe der hier in Betracht kommenden Stoffe bei gleichem Aggregatzustande vergleichen zu können, haben wir, nachdem wir die Säuren in ihrem natürlichen Zustande verbrannt hatten, die ganze Reihe der Zahlen unter Berücksichtigung der Schmelzwärme einmal für den festen und einmal für den flüssigen Zustand berechnet. Als Grundlage hierfür dienten folgende Ermittelungen der Schmelzwärme:

Ameisensäure	58,44	cal.	pro	Gramm	(Pettersson).[2])
Essigsäure .	43,66	„	„	„	„ [3])
„ .	46,52	„	„	„	(De Visser).[4])
Laurinsäure .	43,69	„	„	„	(Stohmann u. Wilsing).[5])
Myristinsäure	47,48	„	„	„	„ „

[1]) Landolt u. Börnstein, Tabellen, 2. Aufl. S. 318.
[2]) Dies. Journ. [2] 24, 298. [3]) Das. S. 300.
[4]) Z. phys. Ch. 9, 767.
[5]) Dies. Journ. [2] 32, 92.

Diese Zahlen zeigen, dass die Schmelzwärmen, von der Essigsäure bis zur Myristinsäure, wenn dieselben auf die Gewichtseinheit bezogen werden, wesentlich gleich sind, während die Ameisensäure eine Ausnahmestellung einnimmt. Von der Essigsäure anfangend, nehmen wir daher für die ganze Reihe eine gleiche Schmelzwärme, dem Mittel vorstehender Zahlen entsprechend, von 45,34 cal. pro Gramm an.

Wir benutzen in Folgendem für Ameisensäure und Essigsäure die neuen Ermittelungen von Berthelot[1]), für Laurin-, Myristin- und Behensäure die erst vor Kurzem von uns ermittelten Werthe. Abh. XXII.[2])

Uebersicht der einbasischen Säuren.

Sämmtlich fest.

		Mol.-Gew.	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	46	59,0	104,0
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	206,7	119,3
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	364,0	125,0
Norm. Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	88	520,4	131,6
Norm. Valeriansäure .	$C_5H_{10}O_2$	102	677,2	137,8
Isobutylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	832,2	145,8
Diäthylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	832,3	145,7
Aethylpropylessigsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	988,8	152,2
Dipropylessigsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	144	1145,0	159,0
Heptylessigsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	158	1302,3	164,7
Norm. Caprinsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1458,3	171,7
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	186	1615,9	177,1
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1771,8	184,2
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2085,9	196,1
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2398,4	209,6
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2711,8	222,2
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312	3025,8	234,2
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	3338,3	247,7

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 28, 137; Compt. rend. 114, 1148.

[2]) Dies. Journ. [2] 42, 373. Alle übrigen Säuren sind von uns neu dargestellt. Hinsichtlich der Darstellungsmethoden und der Ausführung der Ermittelungen des Wärmewerthes sei auf unsere Publication in den Berichten der Kön. Sächs. Gesellsch. der Wissenschaften, mathem.-phys. Classe 1893, S. 604 verwiesen.

Uebersicht der einbasischen Säuren.

Sämmtlich flüssig.

		Mol.-Gew.	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	46	61,7	101,3
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	209,4	116,6
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	367,4	121,6
Norm. Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	88	524,4	127,6
Norm. Valeriansäure .	$C_5H_{10}O_2$	102	681,8	133,2
Isobutylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	837,5	140,5
Diäthylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	837,6	140,4
Aethylpropylessigsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	994,7	146,3
Dipropylessigsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	144	1151,5	152,5
Heptylessigsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	158	1309,5	157,5
Norm. Caprinsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1466,1	163,9
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	186	1624,3	168,7
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1780,9	175,1
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2096,2	185,8
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2410,0	198,0
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2724,7	209,3
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312	3039,9	220,1
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	3353,7	232,3

Abgeleitete Resultate.

Homologie.

Die einzelnen Säuren lassen sich auf ihren Homologiewerth nur prüfen, wenn sie in gleichem Aggregatzustande mit einander verglichen werden. Ob sie dabei im festen oder im flüssigen Zustande verglichen werden, bleibt sich zur Entscheidung der Frage, ob wesentliche Verschiedenheiten durch den Zuwachs der Atomgruppe CH_2 herbeigeführt werden, gleich. Wir haben in folgender Tabelle die sämmtlichen untersuchten Säuren im festen Zustande zusammengestellt und die Differenzen von je zwei aufeinander folgenden Glieder gezogen.

		Mol.-Gew.	Wärmewerth Cal.	Differenzen Cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	46	59,0	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	206,7	147,7
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	364,0	157,3
Norm. Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	88	520,4	156,4
Norm. Valeriansäure .	$C_5H_{10}O_2$	102	677,2	156,8
Isobutylessigsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	832,2	155,0
Diäthylessigsäure. . .	$C_6H_{12}O_2$	116	832,3	155,1
Aethylpropylessigsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	988,8	156,5
Dipropylessigsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	144	1145,0	156,2
Heptylessigsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	158	1302,3	157,3
Norm. Caprinsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1458,3	156,0
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	186	1615,9	157,6
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1771,8	155,9
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2085,9	157,0 × 2
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2398,4	156,2 × 2
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2711,8	156,7 × 2
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312	3025,8	157,0 × 2
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	3338,3	156,3 × 2

Sieht man vorläufig von der Ameisensäure ab und überblickt man die Reihe der Differenzen, so ergiebt sich eine bemerkenswerthe Gleichartigkeit derselben. Die gleichen Werthe, welche sich bei den Anfangsgliedern finden, kommen auch bei den höchsten Gliedern der Reihe vor, und in der ganzen Reihe sind die Differenzen so wenig von einander abweichend, dass die vorkommenden kleinen Abweichungen innerhalb des Bereiches der Beobachtungsfehler liegen.

Da wir in dieser Reihe sowohl normale wie secundäre Säuren haben, so müssten sich Abweichungen der Differenzen zeigen, wenn die Isomeren sich in ihrem Wärmewerthe wesentlich verschieden verhielten. Dies ist jedoch nicht der Fall und wir müssen daher zu dem Schlusse kommen:

> die isomeren einbasischen gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe sind in ihren Wärmewerthen wesentlich gleich.

Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass sie absolut gleich seien. Es mögen vielmehr kleine Differenzen vorkommen, die aber so unbedeutend sind, dass es bislang nicht möglich ist,

einen Zahlenausdruck dafür zu finden. Die einbasischen Säuren verhalten sich daher in Bezug auf ihre Isomerie gänzlich verschieden von den zweibasischen Säuren. Während bei ersteren unter den Isomeren keine Verschiedenheiten nachweisbar sind, verhalten sich die isomeren alkylsubstituirten Malonsäuren gänzlich verschieden von den ihnen isomeren Derivaten der Bernsteinsäure und von den ihnen isomeren normalen zweibasischen Säuren, wie sich schon aus unserer Abh. XIX[1]) ergiebt und wie unten noch weiter gezeigt werden wird.

Mit Sicherheit erwarteten wir bei der Nonylsäure und bei der Undecylsäure eine grössere Abweichung zu finden, da die höheren Säuren mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen sich in ihren übrigen physikalischen Eigenschaften, im Schmelzpunkte von den Säuren mit geraden Zahlen verschieden verhalten. Leider hat es uns nicht gelingen wollen, die Säuren mit 13, 15, 17, 19, 21 At. Kohlenstoff genügend rein zu erhalten, und so bleiben wir auf die beiden genannten Glieder dieser Reihe beschränkt.

Die Nonylsäure unterscheidet sich von der Octylsäure um 157,3 Cal., die Undecylsäure von der Caprinsäure um 157,6 Cal. Beide Differenzen haben einen grösseren Werth als sonst in der Reihe vorkommt, jedoch ist die Verschiedenheit eine so geringe, dass es gewagt erscheinen würde, hierauf bestimmte Schlüsse begründen zu wollen.

Bis weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt worden sind, müssen wir daher auch die hierher gehörenden Glieder der Reihe mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen thermisch als wahre Homologe der übrigen Säuren betrachten.

Die Differenz des Wärmewerthes der festen Essigsäure und der festen Behensäure beträgt 3131,6 Cal. Daraus ergiebt sich die mittlere Differenz von 156,58 Cal. für jedes Glied der festen Säuren. Ebenso ist die Differenz für flüssige Essigsäure und flüssige Behensäure 3144,3 Cal. und also die mittlere Differenz für jedes Glied der flüssigen Säuren 157,215 Cal.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen ist die folgende Tabelle, welche alle Säuren von C_2 bis C_{22} umfasst, berechnet worden. Die daraus sich ergebende Uebereinstimmung zwischen

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 202.

den berechneten und gefundenen Werthen ist geradezu staunenerregend. Eine solche Uebereinstimmung wäre aber unmöglich, wenn bei den isomeren Säuren dieser Reihe Verschiedenheiten vorkämen. Damit ist die Richtigkeit des oben Gesagten erwiesen.

		Mol.-Gew.	Gefunden Cal.	Berechnet Cal.	Differenz gegen Berechnet Cal.
Flüssige Säuren:					
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	209,4	209,4	0
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	74	367,4	366,6	+0,8
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	88	524,4	523,8	+0,6
Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	102	681,8	681,0	+0,8
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	116	837,6	838,3	−0,7
Heptylsäure . . .	$C_7H_{14}O_2$	130	994,7	995,5	−0,8
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	1151,5	1152,7	−1,2
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	158	1309,5	1309,9	−0,4
Feste Säuren:					
Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1458,3	1459,3	−1,0
Undecylsäure . . .	$C_{11}H_{22}O_2$	186	1615,9	1615,9	0
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1771,8	1772,5	−0,7
Tridecylsäure . . .	$C_{13}H_{26}O_2$	214	—	1929,1	
Myristinsäure . . .	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2085,9	2085,7	+0,2
Pentadecylsäure . .	$C_{15}H_{30}O_2$	242	—	2242,2	
Palmitinsäure . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2398,4	2398,8	−0,4
Heptadecylsäure . .	$C_{17}H_{34}O_2$	270	—	2555,4	
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2711,8	2712,0	−0,2
Nondecylsäure . .	$C_{19}H_{38}O_2$	298	—	2868,6	
Arachinsäure . . .	$C_{20}H_{40}O_2$	312	3025,8	3025,1	+0,7
Medullinsäure . . .	$C_{21}H_{42}O_2$	326	—	3181,7	
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	3338,3	3338,3	0

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die homologen Säuren auch in Bezug auf ihr Refractionsvermögen, welches, nach Untersuchungen von Eykman[1]), von der Propionsäure bis zur Cerotinsäure für jeden Zuwachs von CH_2 regelmässig um 7,587 steigt.

Völlig abweichend von den übrigen hierher gehörenden Säuren verhält sich die Ameisensäure. Die Differenz ihres

[1]) Rec. chim. 1893 S. 167.

Wärmewerthes gegen den der Essigsäure beträgt nur 147,7 Cal. Eine gleiche Differenz in gleicher Richtung zeigen Ameisensäure und Essigsäure auch in Bezug auf ihr Refractionsvermögen. Wäre die Ameisensäure den übrigen Säuren thermisch homolog, so müsste ihr Wärmewerth im flüssigen Zustande 52,2 Cal. sein, während er in Wirklichkeit 61,7 Cal. ist. Ebenso wie die Ameisensäure zu der Essigsäure, so verhält sich die Oxalsäure zu der Malonsäure, die Differenz des Wärmewerthes beider beträgt 147,1 Cal. Wären beide thermisch homolog, so müsste der Wärmewerth der Oxalsäure 51 Cal. betragen, während er in Wirklichkeit 60,2 Cal. ist.

Da der Wärmewerth der organischen Verbindungen nur ein Ausdruck für ihren Energiegehalt ist, so kann man hiernach auch sagen, die Ameisensäure enthält im Vergleiche zur Essigsäure, und die Oxalsäure enthält im Vergleiche zur Malonsäure einen bedeutenden Ueberschuss an Energie.

Es ist in Früherem bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass der Wärmewerth isomerer Säuren stets in gleicher Richtung wie ihr elektrisches Leitvermögen geht, derart dass diejenige Säure, der das höhere Leitvermögen zukommt, auch einen höheren Wärmewerth besitzt als die von geringerem Leitvermögen. Das elektrische Leitvermögen ist aber wieder ein Ausdruck für die chemische Energie, für die Aviditätsgrösse der Säure. Je grösser ihr Leitvermögen, je grösser ihre Aviditätsgrösse. Je grösser ihre chemische Energie, je grösser wird auch unter sonst gleichen Bedingungen ihre Gesammtenergie, und somit auch ihr Wärmewerth sein.

Da nun die Ameisensäure im Vergleiche zur Essigsäure und die Oxalsäure im Vergleiche zur Malonsäure einen so bedeutenden Ueberschuss an Energie enthält, so muss ihr Verhalten diesem entsprechen. Dem ist in der That so. Nach Ostwald[1]) verhält sich das elektrische Leitvermögen der Essigsäure zu dem der Ameisensäure wie 0,424 : 1,68.

Die Geschwindigkeitsgrösse bei der hydrolytischen Spaltung des Methylacetats verhält sich bei der Essigsäure und Ameisensäure wie 0,345 : 1,31.

Die Geschwindigkeitsgrösse bei der hydrolytischen Spaltung

---

[1]) Lehrbuch (2. Aufl.) 2, Abth. 1, S. 650.

des Rohrzuckers verhält sich bei beiden Säuren wie 0,400 : 1,53. Die Ameisensäure enthält daher rund das Vierfache an chemischer Energie im Vergleiche zur Essigsäure.

Die Propionsäure und Buttersäure, welche thermisch sich als wahre Homologe der Essigsäure erweisen, sind auch in ihrer Aviditätsgrösse kaum von der Essigsäure verschieden.

Bei der Malonsäure verhält sich das elektrische Leitvermögen zu dem der Oxalsäure wie 3,10 : 19,7.

Das Verhältniss der Geschwindigkeitsgrösse bei der Spaltung des Methylacetates ist bei beiden Säuren wie 2,87 : 17,6; das bei der Spaltung des Rohrzuckers wie 3,08 : 18,6.

Die Oxalsäure enthält daher das Sechsfache an chemischer Energie im Vergleiche zur Malonsäure.

Der Ueberschuss an Gesammtenergie, welchen die Ameisensäure und Oxalsäure enthalten, findet daher seine volle Erklärung. Er macht sich bei chemischen Processen als Kraftquelle geltend.

B) Zweibasische gesättigte Säuren.

I. Alkylsubstituirte Malonsäuren.

In einer früheren Arbeit (Abh. XIX[1]) haben wir bereits die Wärmewerthe einer Reihe von alkylsubstituirten Malonsäuren bestimmt. Im Folgenden geben wir, ausser einer Anzahl von Bestimmungen des Werthes weiterer, bisher noch nicht untersuchter Glieder dieser Reihe, mehrfache Wiederholungen früherer Beobachtungen, um diese einer Controle zu unterziehen.

Da wir die Wärmemessungen so vollständig in der Hand haben, dass bei denselben ein Fehler völlig ausgeschlossen ist, so kann eine Abweichung in den Resultaten, wenn eine solche vorkommt, nur durch eine nicht absolute chemische Reinheit der angewandten Präparate herbeigeführt werden. Wir haben, so lange wir thermochemische Bestimmungen ausführen, unser Hauptaugenmerk hierauf verwandt und keine Mühe gescheut, um zu reinsten Präparaten zu gelangen. Es ist aber die Darstellung der Präparate in dem Grade von Reinheit, wie wir sie für unsere Zwecke gebrauchen, viel schwieriger als die

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 202.

meisten Chemiker glauben. Beimischungen von fremden Substanzen in solchen Mengen, dass sie sich durch die Elementaranalyse nicht mehr verrathen, können doch den Wärmewerth soweit beeinflussen, dass Abweichungen von einigen Calorien dadurch herbeigeführt werden. Da es sich aber bei unseren Untersuchungen erwiesen hat, dass häufig der Charakter der Verbindung durch einen Mehr- oder Mindergehalt von einer Calorie ausgedrückt wird, so muss bei dem jetzigen Stande unserer Wissenschaft dahin gestrebt werden, den allerhöchsten Grad von Genauigkeit zu erlangen. Aus diesem Grunde stehen wir nicht an, jede Zahl, welche irgendwie unser Bedenken erregt, neu zu ermitteln, gleichviel ob sie von uns oder von anderen Forschern gefunden worden ist.

Wir haben eine fortlaufende Reihe der Säuren bis zur Octylmalonsäure und ausserdem noch die Cetylmalonsäure dargestellt. Die alkylsubstituirten Octylmalonsäuren in reiner Form zu gewinnen, ist uns leider nicht möglich gewesen.

Ueber Allylmalonsäure und Benzylmalonsäure wird unten berichtet werden.

Uebersicht der Malonsäuren.[1])

		Mol.-Gew.	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Malonsäure*)	$C_3H_4O_4$	104	207,3	212,7
Methylmalonsäure . .	$C_4H_6O_4$	118	362,5	220,5
Aethylmalonsäure*) . .	$C_5H_8O_4$	132	517,9	228,1
Dimethylmalonsäure*) .	$C_5H_8O_4$	132	515,3	230,7
Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	676,0	233,0
Isopropylmalonsäure*)	$C_6H_{10}O_4$	146	675,2	233,8
Propylmalonsäure*) . .	$C_6H_{10}O_4$	146	675,0	234,0
Diäthylmalonsäure . .	$C_7H_{12}O_4$	160	832,9	239,1
Aethylpropylmalonsäure	$C_8H_{14}O_4$	174	989,9	245,0
Dipropylmalonsäure . .	$C_9H_{16}O_4$	188	1146,1	251,9
Heptylmalonsäure . .	$C_{10}H_{18}O_4$	202	1302,7	258,3
Octylmalonsäure . . .	$C_{11}H_{20}O_4$	216	1458,5	265,5
Cetylmalonsäure . . .	$C_{19}H_{36}O_4$	328	2707,7	320,3

[1]) Die mit *) bezeichneten Angaben sind unseren früheren Bestimmungen entnommen.

Abgeleitete Resultate.

Homologie.

Obgleich aus vorstehender Uebersicht hervorgeht, dass die isomeren Säuren nicht ganz gleichen Wärmewerth besitzen, worauf noch unten zurückzukommen sein wird, so sei vorläufig hiervon abgesehen und ein gleichmässiges Ansteigen des Wärmewerthes von der Malonsäure bis zur Cetylmalonsäure angenommen. Die Differenz zwischen beiden Säuren beträgt 2500,4 Cal., also für den Zuwachs von je CH_2 156,275 Cal. Bei den einbasischen Säuren beträgt dieser Werth nach Obigem (s. S. 110) 156,58 Cal. Unter Zugrundelegung ersterer Zahl erhalten wir folgende Reihe:

		Wärmewerth		Differenz gegen Berechnet
		Gefunden	Berechnet	
		Cal.	Cal.	Cal.
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3		
Methylmalonsäure . .	$C_4H_6O_4$	362,5	363,6	−1,1
Aethylmalonsäure . .	$C_5H_8O_4$	517,9	519,8	−1,9
Dimethylmalonsäure .	$C_5H_8O_4$	515,3	519,8	−4,5
Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	676,0	676,1	−0,1
Isopropylmalonsäure .	$C_6H_{10}O_4$	675,2	676,1	−0,9
Propylmalonsäure . .	$C_6H_{10}O_4$	675,0	676,1	−1,1
Diäthylmalonsäure . .	$C_7H_{12}O_4$	832,9	832,4	+0,5
Aethylpropylmalonsäure	$C_8H_{14}O_4$	989,9	988,7	+1,2
Dipropylmalonsäure .	$C_9H_{16}O_4$	1146,1	1144,9	+2,8
Heptylmalonsäure . .	$C_{10}H_{18}O_4$	1302,7	1301,2	+1,5
Octylmalonsäure . . .	$C_{11}H_{20}O_4$	1458,5	1457,5	+1,0
Cetylmalonsäure . . .	$C_{19}H_{36}O_4$	2707,7		

Auffällig bei dieser Zahlenreihe ist, dass die, obgleich kleinen, Differenzen bis zu den Säuren mit 6 At. Kohlenstoff regelmässig mit — Vorzeichen auftreten, während sie bei den höheren Säuren ebenso regelmässig das + Zeichen haben. Die regelmässige Wiederkehr der gleichnamigen Zeichen macht es höchst wahrscheinlich, dass der Werth für den Zuwachs von je CH_2 in dieser Reihe von Säuren nicht ein gleichmässiger ist, sondern bei den Säuren bis zu 6 Atomen Kohlen-

stoff unter dem Mittelwerthe, dagegen bei den höheren Säuren über demselben liegt. Dieses wird zur Gewissheit, wenn man die Wärmewerthe der einzelnen Glieder der Reihe mit dem der Malonsäure vergleicht. Dabei ergeben sich folgende Werthe:

	Cal.
Malonsäure	207,3
Methylmalonsäure . .	362,5 = 207,3 + 155,2
Aethylmalonsäure . .	517,9 = 207,3 + 155,3 × 2
Dimethylmalonsäure .	515,3 = 207,3 + 154,0 × 2
Methyläthylmalonsäure	676,0 = 207,3 + 156,23 × 3
Isopropylmalonsäure .	675,2 = 207,3 + 155,97 × 3
Propylmalonsäure . .	675,0 = 207,3 + 155,90 × 3
Diäthylmalonsäure . .	832,9 = 207,3 + 156,4 × 4
Aethylpropylmalonsäure	989,9 = 207,3 + 156,52 × 5
Dipropylmalonsäure. .	1146,1 = 207,3 + 156,47 × 6
Heptylmalonsäure . .	1302,7 = 207,3 + 156,49 × 7
Octylmalonsäure . . .	1458,5 = 207,3 + 156,40 × 8
Cetylmalonsäure . . .	2707,7 = 207,3 + 156,28 × 16

Bei den Anfangsgliedern, bis zu den Propylmalonsäuren liegt daher der Werth für CH_2 zwischen 154 Cal. und 156 Cal. und erreicht nur in einem Falle 156,23 Cal., während derselbe bei den höheren Gliedern im Durchschnitte, mit äusserst geringen Abweichungen, 156,43 Cal. beträgt. Charakteristisch für die ganze Reihe ist es, dass der Mittelwerth der Reihe der einbasischen Säuren von 156,58 Cal. nicht in einem einzigen Falle erreicht wird.

Noch complicirter gestalten sich die Verhältnisse, wenn man statt der Malonsäurereihe die einzelnen Glieder der normalen zweibasischen Säuren in Betracht zieht. Die folgenden Werthe sind theils unserer Abh. XIX[1]), theils der Abh. XXVII[2]) entnommen.

		Cal.	
Malonsäure	$C_3H_4O_4$ . . .	207,3	149,5
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$ . . .	356,8	158,2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$ . . .	515,0	153,9
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$ . . .	668,9	160,0
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$ . . .	828,9	154,8
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ . . .	983,7	157,6
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$ . . .	1141,3	155,5
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$ . . .	1296,8	

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 202. [2]) Das. 45, 475.

Auf den ersten Blick scheint hier gar keine Regelmässigkeit zu herrschen. Die Malonsäure verhält sich zur Bernsteinsäure wie die Ameisensäure zur Essigsäure und wie die Oxalsäure zur Malonsäure (vergl. S. 111). Die gleichen Ursachen, wie dort, sind auch hier massgebend. Die Malonsäure enthält gegenüber der Bernsteinsäure einen bedeutenden Ueberschuss an Energie und ist in Folge dessen eine sechsmal so starke Säure wie diese.[1])

Das elektrische Leitvermögen von Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure steht im Verhältniss von 19,7 : 3,10 : 0,581.

Sieht man von der Malonsäure ab und vergleicht man die übrigen Zahlen, so folgt regelmässig auf eine hohe Zahl eine geringe Zahl. Eine thermische Homologie findet daher in der Reihe dieser Säuren nicht statt, wohl aber ergiebt sich eine solche, wenn man die Säuren mit geraden Kohlenstoffatomzahlen unter sich und andererseits die Säuren mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen mit einander vergleicht:

		Cal.	
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$ . . .	356,8	
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$ . . .	668,9	156,05 × 2
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ . . .	983,7	157,40 × 2
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$ . . .	1296,8	156,55 × 2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$ . . .	515,0	
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$ . . .	828,9	156,95 × 2
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$ . . .	1141,3	156,20 × 2

Wir müssen daher in der Reihe der normalen zweibasischen Säuren mit Nothwendigkeit zunächst zwei thermisch homologe Gruppen unterscheiden, von der die eine die Säuren mit geraden, die andere die Säuren mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen, mit ihren durch Alkylsubstitution daraus hervorgegangenen Derivaten, umfasst. — Es walten daher hier ganz andere Verhältnisse als in der Reihe der einbasischen Säuren, wo derartige Verschiedenheiten nicht nachweisbar sind.

Isomerie.

In der Reihe der einbasischen Säuren haben wir bei den Isomeren keine nennenswerthe Verschiedenheit des Wärme-

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch 2, 1, S. 651.

werthes nachweisen können. Wären solche vorhanden, so hätten sie zu Tage treten müssen. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei den zweibasischen Säuren. Die Methylmalonsäure liegt erheblich höher als die Bernsteinsäure. Bei den drei untersuchten Propylmalonsäuren kommen ebenfalls Differenzen vor und ähnliche Differenzen finden sich bei den alkylirten Bernsteinsäuren.

Wie gleich gezeigt werden soll, gilt als ganz ausnahmslose Regel:

> Der Wärmewerth von isomeren Malonsäure-Derivaten liegt immer höher als der von ihnen isomeren Bernsteinsäure-Derivaten, und es liegt ferner der Werth der Bernsteinsäure-Derivate höher als derjenige isomerer normaler Säuren.

Ausserdem zeigt sich ganz ohne Ausnahme, dass die Verschiedenheiten im elektrischen Leitvermögen sich immer in gleichem Sinne bewegen, wie der Wärmewerth. So haben ausnahmslos die alkylirten Malonsäuren, neben dem höheren Wärmewerthe, auch zugleich höheres Leitvermögen als die ihnen isomeren Bernsteinsäuren; und es haben wieder die alkylirten Bernsteinsäuren, neben dem höheren Wärmewerthe, auch ein höheres Leitvermögen als die ihnen isomeren normalen Säuren. Aber nicht genug damit. Der Wärmewerth von isomeren alkylirten Malonsäuren ist ebenso wenig unter sich gleich, wie der Wärwewerth isomerer alkylirter Bernsteinsäuren nicht gleich ist. Sind die Differenzen mitunter auch nicht gross, so verlaufen sie doch immer in gleichem Sinne, derartig nämlich, dass dem höheren Wärmewerthe auch immer ein höheres Leitvermögen entspricht. Es ist diese Thatsache bereits früher von uns erkannt (Abh. XX[1]) und später auch für die stellungsisomeren Körper bestätigt (Abh. XXVI[2]). Inzwischen sind von uns mehrere Neubestimmungen der Wärmewerthe (Abh. XXVII[3]) hinzugekommen und ausserdem sind neue Ermittlungen des Leitvermögens von Bethmann[4]) und von Walden[5]) ausgeführt worden, einzelne Bestimmungen des Leitvermögens, welche in jenen Arbeiten fehlen, sind von uns

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 357. [2]) Das. 45, 339. [3]) Das. S. 475.
[4]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 385. [5]) Das. 8, 448.

selbst vorgenommen. Alle diese Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt, worin die mit * bezeichneten Grössen des Leitvermögens von uns ermittelt sind.

	Wärmewerth Cal.	Elektr. Leitvermögen *K.*
$C_4H_6O_4$		
Methylmalonsäure	362,5	0,0860
Bernsteinsäure	356,8	0,00665
$C_5H_8O_4$		
Aethylmalonsäure	517,9	0,1270
Dimethylmalonsäure	515,3	0,0760
Methylbernsteinsäure	515,2	0,0086
Glutarsäure.	515,0	0,00475
$C_6H_{10}O_4$		
Methyläthylmalonsäure. . . .	676,0	0,1610
Isopropylmalonsäure	675,2	0,1270
Propylmalonsäure	675,0	0,1120
Antidimethylbernsteinsäure . .	674,5	0,0123
Aethylbernsteinsäure	672,2	0,0085
Unsym. Dimethylbernsteinsäure	671,7	0,0080
Paradimethylbernsteinsäure . .	671,0	0,0191
Methylglutarsäure	670,8	0,0054
Adipinsäure	668,9	0,00371
$C_7H_{12}O_4$		
Diäthylmalonsäure	832,9	0,7400
Pimelinsäure	828,9	0,00357
$C_8H_{14}O_4$		
Methylpropylmalonsäure . . .	989,9	0,8926*)
Dimethyladipinsäure.	986,6	0,00348
Korksäure	983,7	0,00311
$C_9H_{16}O_4$		
Dipropylmalonsäure.	1146,1	1,123*)
Azelaïnsäure	1141,3	0,00296
$C_{10}H_{18}O_4$		
Heptylmalonsäure	1302,7	0,09561*)
Sebacinsäure.	1296,8	0,00234

Während für die drei Säuregruppen, alkylirte Malonsäuren, Bernsteinsäuren und normale Säuren das angegebene Verhalten ausnahmslos zutrifft, zeigt die der Bernsteinsäuregruppe der Reihe $C_6H_{10}O_4$ angehörende Paradimethylbernsteinsäure in Bezug auf ihr Leitvermögen ein abweichendes Verhalten. Diese Säure nimmt aber in dieser Beziehung eine Ausnahmestellung ein, denn im Allgemeinen hat, nach Walden, die höher schmelzende Paramodification dieser geometrisch

isomeren Säuren stets eine kleinere Affinitäts-Constante als die niedriger schmelzende Antisäure. Da die Parasäure thermisch der allgemeinen Regel entspricht, so wäre eine erneute Untersuchung des Leitvermögens beider Säuren erwünscht, um zu entscheiden, ob derselben wirklich eine Ausnahmestellung zukommt.

Unter allen von uns bislang untersuchten Säuren, und wir werden noch mehrfach Gelegenheit haben Belege dafür zu bringen, hat sich, mit Ausnahme der Naphtylaminsulfosäuren, über welche in einer späteren Arbeit berichtet werden wird, noch keine gefunden, bei der nicht Wärmewerth und Leitvermögen in gleicher Richtung gehen. Da wo eine Ausnahme von dieser Gesetzmässigkeit vorzuliegen schien, hat sich bei neuer Untersuchung stets ergeben, dass die diese scheinbare Ausnahme bedingende Zahl falsch war.

Dieses Verhalten, combinirt mit unseren früheren Beobachtungen (Abh. XXVIII[1]), drängt zu einem folgewichtigen Schlusse:

Die Gesammtenergie der organischen Verbindungen, welche wir durch Ermittlung des Wärmewerthes messen, setzt sich aus zwei Theilen zusammen. Der grössere Theil der vorhandenen Energie ist von der Zahl und der Eigenthümlichkeit der das Molekül zusammensetzenden Atome abhängig und dieser Theil bildet bei isomeren Verbindungen eine unveränderliche Grösse und erfährt in thermisch homologen Reihen einen constanten Zuwachs. Der kleinere Theil, welcher bei Isomeren eine veränderliche Grösse bildet, bedingt dagegen die ganzen Eigenschaften des Moleküls. Derselbe äussert sich in der chemischen Energie, im Refractionsvermögen, im specifischen Gewichte, im Molekularvolum, im Schmelzpunkte, in dem mehr oder weniger labilen oder stabilen Zustande des ganzen Moleküles.

Bildung der gesättigten Säuren aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

Die Bildung der gesättigten Säuren aus den Grenz-Kohlenwasserstoffen erfolgt durch Ersatz eines oder mehrerer Atome

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. Wissensch. 1892, 307. — Dies. Journ. [2] 46, 530.

Wasserstoff durch ebenso viele Carboxylgruppen, nach der allgemeinen Formel:

$$-H + COOH.$$

Nun ist bekannt, dass diese Reaction im Allgemeinen mit einer geringen, meist negativ verlaufenden Wärmetönung verbunden ist. Eine Ausnahme hiervon machen, soweit bis jetzt bekannt ist, nur die Polycarbonsäuren des Benzols (Abh. XXIV[1]).

Wir haben bereits in Früherem versucht, einmal die Beziehungen der zweibasischen Säuren zu den Kohlenwasserstoffen (Abh. XXI[2]) und ausserdem die der einbasischen zu den zweibasischen Säuren zu ermitteln (Abh. XIX[3]). Damals fehlten uns aber noch die genaueren Bestimmungen, über welche wir jetzt verfügen, und namentlich hatten wir damals noch nicht die typische Verschiedenheit, welche sich zwischen den zweibasischen Säuren der normalen Reihe, der Bernsteinsäure- und der Malonsäure-Reihe herausgestellt haben, in Berücksichtigung gezogen. Bei den erheblichen Differenzen des Wärmewerthes dieser drei Reihen muss die Wärmetönung offenbar einen ganz anderen Werth annehmen, je nachdem es sich um die Bildung eines Gliedes der Malonsäurereihe oder der normalen Säuren handelt.

Als Ausgangspunkt für diese Untersuchung ist die Kenntniss des Wärmewerthes der festen Kohlenwasserstoffe erforderlich.

Von den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe sind die ersten fünf Glieder von Thomsen im gasförmigen Zustande untersucht und es erwiesen sich dabei dieselben als thermisch homolog. Die Richtigkeit dieser Untersuchungen ist neuerdings von Berthelot und Matignon[4]) bestätigt worden. Macht man nun die Annahme, dass die Schmelz- und Verdampfungswärme derselben, auf die Gewichtseinheit bezogen, sich der des Benzols gleich verhalte, so kommt man für das feste Methan zu dem Werthe 209,8 Cal., einer Zahl, die mit einer von Thomsen auf ganz anderem Wege ermittelten völlig übereinstimmt, wie schon in Abh. XXVI[5]) nachgewiesen worden ist. Ausserdem haben wir die Wärmewerthe der festen Kohlen-

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 540. [2]) Das. **42**, 248. [3]) Das. **40**, 223.
[4]) Ann. Chem. Phys. [6] **30**, 553.
[5]) Dies. Journ [2] **45**, 348.

wasserstoffe Hexadekan (Schmelzp. 18°) und Eikosan (von uns aus Rosenölstearopten abgeschieden, Schmelzp. 34,5°—35°) bestimmt und für ersteren 2558,6 Cal., für letzteren 3182,5 Cal. gefunden. Baut man nun vom festen Methan mit 209,8 Cal., unter Annahme des Werthes von 156,6 Cal. für je CH_2, auf, so haben die homologen Kohlenwasserstoffe im festen Zustande folgende Werthe:

		Berechnet Cal.	Gefunden Cal.	
Methan . .	CH_4	209,8	209,8	Thomsen
Aethan . .	C_2H_6	366,4	366,5	„
Propan . .	C_3H_8	523,0	523,4	„
Butan . .	C_4H_{10}	679,6	679,6	„
Pentan . .	C_5H_{12}	836,2	837,7	„
Hexan . .	C_6H_{14}	992,8	988,7	Stohmann u. Kleber[1])
Heptan . .	C_7H_{16}	1149,4	—	—
Octan . .	C_8H_{18}	1306,0	—	—
Nonan . .	C_9H_2O	1462,6	—	—
Dekan . .	$C_{10}H_{22}$	1619,2	—	—
Undekan .	$C_{11}H_{24}$	1775,8	—	—
Dodekan .	$C_{12}H_{26}$	1932,4	—	—
Tridekan .	$C_{13}H_{28}$	2089,0	—	—
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	2245,6	—	—
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	2402,2	—	—
Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	2558,8	2558,6	Stohmann u. Kleber.
Heptaketan	$C_{17}H_{36}$	2715,4	—	—
Octodekan.	$C_{18}H_{38}$	2872,0	—	—
Nondekan .	$C_{19}H_{45}$	3028,6	—	—
Eikosan .	$C_{20}H_{40}$	3185,2	3182,5	„ „
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	3341,8	—	—

Den berechneten sind die gefundenen Werthe gegenübergestellt, wobei für die Schmelz- und Verdampfungswärme obige Annahme gemacht ist. Da die gefundenen mit den berechneten Zahlen völlig übereinstimmen, so ist damit die Berechtigung zu dieser Annahme erwiesen. Damit ist auch der Beweis geliefert, dass die schon früher (Abh. XXI[2]) von uns angenommenen Schmelz- und Verdampfungswärmen richtig seien. Diese betragen für das Gramm-Molekül:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 7. Schmelzwärme gleich der des Benzoles zu 29,089 cal. pro Grm. angenommen.

[2]) Dies. Journ. [2] **42**, 255.

Methan	2,1 Cal.
Aethan	3,9 „
Propan	5,8 „
Butan	7,6 „
Pentan	9,4 „

Und da ferner der für Hexadekan und für Eikosan berechnete Werth auch mit dem für die festen Kohlenwasserstoffe direct gefundenen Werthe stimmt, so ist damit erwiesen, dass die ganze Reihe der Kohlenwasserstoffe thermisch homolog ist, mit einem Werthe von 156,6 Cal. für je CH_2. Auch in Bezug auf ihr Refractionsvermögen erweisen sich die Kohlenwasserstoffe von CH_4 bis zu $C_{30}H_{62}$ nach Eykman als wahre Homologe.

Hiernach können wir die berechneten Werthe der festen Kohlenwasserstoffe einerseits mit den gefundenen Werthen der einbasischen Säuren im festen Zustande und die Werthe der einbasischen Säuren mit denen der zweibasischen vergleichen.

		Cal.	Cal.
Methan	CH_4	209,8	
			−3,1
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,7	
			+0,6
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	
Aethan	C_2H_6	366,4	
			−2,4
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	364,0	
			−1,5
Methylmalonsäure	$C_4H_6O_4$	362,5	
Propan	C_3H_8	523,0	
			−2,6
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	520,4	
			−2,5
Aethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	517,9	
Butan	C_4H_{10}	679,6	
			−2,4
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	
			−1,2
Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	676,0	
Butan	C_4H_{10}	679,6	
			−2,4
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	
			−2,0
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,2	
Butan	C_4H_{10}	679,6	
			−2,4
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	
			−2,2
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	
Pentan	C_5H_{12}	836,2	
			−3,9
Diäthylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	832,3	
			+0,6
Diäthylmalonsäure	$C_7H_{12}O_4$	832,9	

		Cal.	Cal.
Hexan	C_6H_{14}	992,8	
Aethylpropylessigsäure .	$C_7H_{14}O_2$	988,8	−4,0
Aethylpropylmalonsäure .	$C_8H_{14}O_4$	989,9	+1,1
Heptan	C_7H_{16}	1149,4	
Dipropylessigsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	1145,0	−4,4
Dipropylmalonsäure . .	$C_9H_{16}O_4$	1146,1	+1,1
Octan	C_8H_{18}	1306,0	
Heptylessigsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	1302,3	−3,7
Heptylmalonsäure . . .	$C_{10}H_{18}O_4$	1302,7	+0,4
Nonan	C_9G_{20}	1462,6	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	1458,3	−4,3
Octylmalonsäure . . .	$C_{11}H_{20}O_4$	1458,5	+0,2
Dekan	$C_{10}H_{22}$	1619,2	−3,3
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	1615,9	
Undekan	$C_{11}H_{24}$	1775,8	−4,0
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	1771,8	
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	2089,0	−3,1
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	2085,9	
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	2402,2	−3,8
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	2398,4	
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	2715,4	−3,6
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2711,8	−4,1
Cetylmalonsäure . . .	$C_{19}H_{36}O_4$	2707,7	
Nondekan	$C_{19}H_{40}$	3028,6	−2,8
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	3025,8	
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	3341,8	−3,3
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	3338,5	

Die Bildung der einbasischen Säuren aus den Kohlenwasserstoffen erfolgt daher, ohne alle Ausnahme, unter einem Energieverluste, dessen Grösse innerhalb der Grenzen von 2,4 Cal. bis zu 4,4 Cal. schwankt.

Dagegen erfolgt der Uebergang der einbasischen Säuren zu den Malonsäuren in sechs Fällen unter Energieverlust (innerhalb der Grenzen von 0,4 Cal. bis 4,1 Cal.) und in ebenfalls sechs Fällen unter Energiezuwachs (innerhalb der Grenzen von 0,2 Cal. bis 1,1 Cal.). Berücksichtigt man aber, dass die

grösste hier auftretende Differenz nur $\frac{4,1}{2707,7}$ oder 1,5 Promille des Gesammtwerthes ausmacht, so kommt man zu dem Resultate, dass der Uebergang der einbasischen Säuren zu den Säuren der Malonsäurereihe ohne nennenswerthe Wärmetönung erfolgt, oder dass die Reaction:

$$-H + COOH$$

in diesem Falle den thermischen Werth Null hat.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei den normalen zweibasischen Säuren. Es war dies zu erwarten, da früher gezeigt ist, dass hier die Wärmewerthe durchweg am geringsten von den drei Reihen der zweibasischen Säuren sind. Es sind ausserdem, wie oben bereits erörtert, in der Reihe der normalen Säuren zwei Gruppen zu unterscheiden, die erste mit geraden, die zweite mit ungeraden Zahlen der Kohlenstoffatome. Die Beziehungen der zum Vergleiche heranzuziehenden einbasischen Säuren zu den Kohlenwasserstoffen brauchen hier nicht wiederholt zu werden, da sie sich aus Vorstehendem ergeben.

Erste Gruppe.

Zweibasische Säuren mit geraden Kohlenstoffatomzahlen.

		Cal.	Cal.
Ameisensäure	CH_2O_2	59,0	+0,8
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	60,2	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	364,0	−7,2
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	−8,3
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	
Aethylpropylessigsäure .	$C_7H_{14}O_2$	988,8	−5,1
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	983,7	
Heptylessigsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	1302,3	−5,5
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	

Abgesehen von Oxalsäure und Ameisensäure, deren thermisches Verhalten bereits früher erörtert ist, zeigt sich hier eine sehr erhebliche negative Wärmetönung, insofern als beim Uebergange der einbasischen in die zweibasischen Säuren regelmässig ein Energieverlust erfolgt, dessen Grösse in den Grenzen von 5,1 Cal. bis 8,3 Cal. liegt.

Zweite Gruppe.

Zweibasische Säuren mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen.

		Cal.	Cal.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,7	+0,6
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	520,4	−5,4
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	515,0	
Diäthylessigsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	832,2	−3,3
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	828,9	
Dipropylessigsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	1145,0	−3,7
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	

Ebenso wenig wie die Oxalsäure der Bernsteinsäure, ist die Malonsäure der Glutarsäure thermisch homolog und ebenso wie diese Verschiedenheit dort bei dem Uebergange der einbasischen zur zweibasischen Säure sich geltend macht, so ist dies auch hier der Fall. Bei den weiteren Gliedern der Gruppe haben wir bei dem Uebergange von den einbasischen zu den zweibasischen ebenfalls Energieverlust, dessen Grösse zwischen 3,3 Cal. und 5,4 Cal. schwankt, also geringer ist als bei der vorigen Gruppe.

Endlich in der Bernsteinsäurereihe zeigen sich folgende Verhältnisse.

		Cal.	Cal.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	364,0	−7,2
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	520,4	−5,2
Methylbernsteinsäure . . .	$C_5H_8O_4$	515,2	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	−2,7
Antidimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	674,5	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	−5,0
Aethylbernsteinsäure . . .	$C_6H_{10}O_4$	672,2	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	−5,5
Unsym.Dimethylbernsteins.	$C_6H_{10}O_4$	671,7	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	−6,2
Paradimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,0	

Auch hier ist ein ganz regelmässiger Energieverlust zu constatiren, dessen Grösse innerhalb der Grenzen von 2,7 Cal. bis 7,2 Cal. wechselt.

Das über die Bildung der Säuren aus den zugehörigen Kohlenwasserstoffen Gesagte lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Der Reaction $-H+COOH$ entspricht keine unveränderliche Wärmetönung.

2. Bei der Bildung der festen einbasischen gesättigten Säuren aus den festen Grenzkohlenwasserstoffen findet ohne Ausnahme ein Energieverlust statt, der innerhalb der Grenzen von 2,4 Cal. bis 4,4 Cal. schwankt.

3. Bei dem Uebergange der festen einbasischen gesättigten Säuren zu den Malonsäuren ist die Wärmetönung gleich Null.

4. Bei dem Uebergang der Ameisensäure zur Oxalsäure, sowie bei dem Uebergange der Essigsäure zur Malonsäure, findet eine Zunahme im Energiegehalte im Betrage von 0,6 Cal. bis 0,8 Cal. statt.

5. Bei dem Uebergange der einbasischen festen Säuren zu den normalen zweibasischen Säuren findet, mit Ausnahme der Oxalsäure und Malonsäure, regelmässiger Energieverlust statt. Derselbe beträgt bei der Gruppe mit geraden Kohlenstoffatomzahlen 5,1 Cal. bis 8,3 Cal., bei der Gruppe mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen 3,3 Cal. bis 5,4 Cal.

6. In der Bernsteinsäurereihe erfolgt der Uebergang von den einbasischen festen Säuren regelmässig mit Energieverlust im Betrage von 2,7 Cal. bis 7,2 Cal.

II. Sonstige Malonsäuren.

Allylmalonsäure $C_6H_8O_4$ . . . 144.

Die Allylmalonsäure wurde von uns auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriummalonsäureester dargestellt. Die Rohsäure wurde durch mehrmalige Krystallisation aus Aceton gereinigt und bildete dann schöne prismatische Krystalle von 103° Schmelzpunkt.

Wir haben früher (Abh. XXVIII[1]) den Vertretungswerth der Allylgruppe zu 429,6 Cal. ermittelt. Hiernach berechnet sich der Werth der Allylmalonsäure:

---

[1]) Ber. d. Kön. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften, mathem.-phys. Classe 1892, S. 330. — Dies. Journ. [2] 46, 537.

Malonsäure	207,3 Cal.
Allylgruppe	429,6 „
Allylmalonsäure	636,9 Cal.

Wie weit diese Berechnung zutrifft, ergiebt die Bestimmung des Wärmewerthes, bei welcher 638,1 Cal. gefunden wurden.

Wir haben daher Uebereinstimmung der Rechnung und des Befundes bis auf 1,2 Cal.

Unter Aufnahme von H_2 geht die Allylmalonsäure in Propylmalonsäure über:

Allylmalonsäure	638,1 Cal.
Propylmalonsäure	675,0 „

Durch die Lösung der Doppelbindung in der Allylgruppe, bewirkt durch die Aufnahme von 2 At. Wasserstoff, erfolgt daher ein Energiezuwachs von 36,9 Cal. (Vergl. auch Abh. XXVIII.)

Benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ . . . 194.

Dargestellt nach Conrad. Mehrfach aus heissem Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt der reinen Krystalle 117°.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$\vartheta_n - \vartheta_1 . W_a$ cal.	Correct. für Fe cal.	Correct. für HNO_3 cal.
1	1,2917	17,1062	14,2084	2,8978	2500	7244,5	9,1	9,9
2	1,0867	19,0852	16,6455	2,4397	2500	6099,3	9,1	9,0
3	1,0447	16,9725	14,6257	2,3468	2500	5867,0	9,1	10,0
4	1,0818	18,6752	16,2465	2,4287	2500	6071,8	9,1	9,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	7225,5	5593,8	1085,2	99,96
2	6081,2	5596,0	1085,6	100,00
3	5847,9	5597,7	1085,9	100,03
4	6053,6	5595,9	1085,6	100,00
	Mittel	5595,9	1085,6	für const. Vol.
			1085,9	für const. Druck.
			199,1	Bildungswärme.

C) Dreibasische Säuren.

Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ . . . . 176.

Aus der Reihe der nicht substituirten, gesättigten, dreibasischen aliphatischen Säuren haben wir bislang nur die Tricarballylsäure untersucht.

Das dazu dienende Rohpräparat war von Kahlbaum bezogen. Dasselbe wurde durch Behandlung mit Aether, worin die Säure sehr schwer löslich ist, im Soxhlet'schen Extractionsapparate von den in Aether unlöslichen sauren Salzen befreit und dann noch mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Die reine Säure bildet grosse, klare Prismen von 165° Schmelzpunkt.

Die Bestimmung des Wärmewerthes ergab:

516,9 Cal. für constant. Volum.
516,3 „ „ „ Druck.
323,7 „ Bildungswärme.

Bei dem stufenweisen Uebergange vom Propan bis zur dreibasischen Tricarballylsäure erfolgt folgende Wärmetönung:

Propan	C_3H_8	523,0 Cal.	−3,4 Cal.
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	520,4 „	−5,4 „
Glutarsäure . . .	$C_5H_8O_4$	515,0 „	+1,3 „
Tricarballylsäure .	$C_6H_8O_6$	516,3 „	

Die Citronensäure leitet sich von der Tricarballylsäure durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe ab. Der Wärmewerth der Citronensäure $C_6H_8O_7$ ist nach Abh. XX[1]) 474,6 Cal. Wir haben demnach:

Tricarballylsäure . . . . 516,3 Cal.
Citronensäure . . . . . 474,6 „

Die Reaction $-H+OH$ entspricht daher hier einer Wärmetönung von −42,7 Cal.

Eine ganze Reihe von analogen Processen findet sich in Abh. XXVI.[2])

Die Besprechung der ungesättigten Säuren wird in einer späteren Abhandlung erfolgen.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 352. [2]) Das. 45, 346.

Ueber Naphtolätherderivate (III).

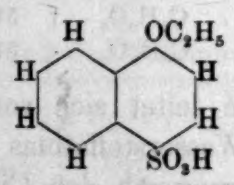
Sulfonirung des α- und β-Naphtoläthyläthers;

von

P. Heermann.

Der α- sowohl wie der β-Naphtoläther lassen sich in gleicher Weise bei Einhaltung folgender Bedingungen mit ausserordentlicher Leichtigkeit monosulfiren.

1 Thl. α-Naphtetol wird mit 1 Thl. 96—100procentiger Schwefelsäure verrührt, wobei Erwärmung stattfindet, und bis zum vollständigen Erstarren der Masse auf dem Wasserbade weiter erwärmt. Zum Schluss kann noch $^1/_4$—$^1/_2$ Thl. Schwefelsäure zugesetzt werden, um die geringen Mengen des unveränderten Naphtetols zur Reaction zu bringen. Es resultirt auf solche Weise eine Sulfosäure, welche durch Lösen der Reactionsmasse in wenig heissem Wasser, Filtriren und Ausfällen mit Kochsalz in Form ihres Natriumsalzes rein und in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird. Das Auftreten einer isomeren Säure hat nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Die Constitution der gebildeten α_1-α_2-Naphtetolsulfosäure



erfolgt aus dem Verhalten gegen Salpetersäure. Diese wirkt derartig auf dieselbe ein, dass sich unter Abspaltung der Sulfongruppe ein Nitronaphtetol bildet, und zwar entsteht bei Anwendung der berechneten Menge Salpetersäure der α_1-α_2-Nitronaphtoläther[1]), woraus die α_2-Ständigkeit der Sulfogruppe hervorgeht. Bei überschüssiger Salpetersäure entsteht, wie zu erwarten war, der α_1-β_2-α_2-Dinitronaphtoläther[2]), je nach Umständen allein oder in Begleitung der Mononitroverbindung. Die Sulfogruppe wird im Uebrigen auch bei der vorsichtigsten Einwirkung der Salpetersäure, z. B. unter Zu-

[1]) P. Heermann, dies. Journ. [2] **44**, 239.

[2]) Martius, Z. Chem. 1868, S. 82. — P. Heermann, dies. Journ. [2] **44**, 242.

hülfenahme von Essigsäure, eliminirt. In dieser Hinsicht verhält sich die Naphtetolsulfosäure wie die zugehörige Naphtolsulfosäure und die Naphtolsulfosäuren insgesammt, die sich in der Regel nur dann nitriren lassen, wenn sich Hydroxyl und Sulfogruppe in verschiedenen Kernen befinden.

Zur weiteren Identificirung stellte ich aus der α_1-α_2-Naphtolsulfosäure durch Aethyliren die Aethersulfosäure dar, welche sich mit dem durch Sulfiren des Naphtetols erhaltenen Produkte als identisch erwies.

Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz in Wasser und Essigsäure ziemlich, schwer löslich in überschüssigem Alkali und Kochsalzlösung. Es krystallisirt meist in glänzenden Blättchen und nimmt in nicht völlig reinem Zustande leicht schwach röthliche Färbung an.

Eine Baryumbestimmung des wasserfreien Barytsalzes liess auf naphtetolmonosulfosaures Baryum stimmende Werthe finden.

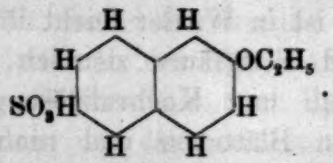
Ein Versuch, die Naphtetolsulfosäure durch alkoholisches Ammoniak glatt in Naphtionsäure überzuführen, scheiterte an der grossen Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak, und nach achtstündigem Erhitzen auf 180° im geschlossenen Rohre wurde das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewonnen. Bei noch höheren Temperaturen wurden allerdings Reactionsvorgänge unter Bildung von Amidoverbindungen beobachtet, doch konnte die Amidosulfosäure nicht rein erhalten werden. Desgleichen ist die Naphtoläthersulfosäure gegen wässrige und alkoholische Kalilauge ausserordentlich widerstandsfähig. Die Substitutions- und Eliminirungsfähigkeit der Oxäthylgruppe ist demnach in dieser Sulfosäure eine unvergleichlich geringere, als in der correspondirenden Nitroverbindung, dem α_1-α_2-Nitronaphtetol, das, wie ich früher gezeigt[1]), glatt in das Nitronaphtylamin und Nitronaphtol übergeführt wird.

Rauchende, ca. 20% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure greift selbst bei −10° die Aethylgruppe des Naphtoläthers an und lässt ein Gemenge von Naphtolsulfosäuren entstehen, während sich in der Reactionsflüssigkeit mit Leichtigkeit Alkohol nachweisen lässt.

Der β-Naphtoläther lässt sich unter denselben Bedingungen sulfiren wie das α-Isomere. 1 Thl. β-Naphtetol und

[1]) P. Heermann, dies. Journ. [2] 44, 240.

1 Thl. Schwefelsäure (96%) werden zu einem Brei verrührt, auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und weiter erwärmt. Alsbald tritt die Reaction unter Erstarren der Gesammtmasse zu einem festen Kuchen ein. Das Gemenge wird in wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit Kochsalz ausgesalzen, wobei das schwer lösliche Natriumsalz ausfällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und das Produkt von grosser Reinheit. Die Verbindung ist als die $\beta_1=\beta_2$-Naphtetolsulfosäure oder als der Aether der Schäffer'schen Säure erkannt:



Den Nachweis für die Stellung der Sulfogruppe habe ich durch Identificirung mit der durch Aethyliren der $\beta_1=\beta_2$-Naphtolsulfosäure erhaltenen Aethersulfosäure erbracht. Diese beiden Produkte stimmen in ihren gesammten Eigenschaften, den Nitrirungsprodukten etc. völlig überein, während andere Naphtetolsulfosäuren, die zum Vergleichszwecke dargestellt wurden, vielfach abweichendes Verhalten zeigten. Charakteristisch ist, dass der Aether der Schäffer'schen Säure — mag er durch Aethyliren der letzteren oder durch Sulfoniren des Naphtetols dargestellt sein — die einzige Naphtolätherdsulfosäure zu sein scheint, welche den charakteristischen (ananasartigen?) aromatischen Geruch des β-Naphtoläthers besitzt. Die $\beta_1=\beta_1$- und $\beta_1=\alpha_1$-Naphtetolsulfosäuren sind z. B. in reinem Zustande geruchlos.)

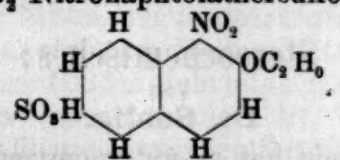
Das Natriumsalz des „Schäfferäthers" ist in Wasser schwer löslich, ebenso in Eisessig, fast unlöslich in überschüssigem Alkali. Der Schäfferäther zeichnet sich ferner durch seine grosse Widerstandstähigkeit gegen alkoholisches Kali und Ammoniak aus. Während die entsprechende Naphtolsulfosäure (Schäffer'sche Säure) bereits mit wässrigem Ammoniak unter Druck die Amidosulfosäure (Brönner'sche Säure) liefert, so gelingt es nicht, mit der Naphtetolsulfosäure die analoge Reaction einzuleiten. Nur mit alkoholischem Ammoniak und bei bedeutend höheren Temperaturen werden Amidoverbindungen unter tiefer gehenden Zersetzungen erhalten. Er verhält sich demnach ähnlich wie der $\beta_1=\beta_2$-Nitronaphtol-

äther.[1]) Alkoholisches Kali wirkt ebenfalls nicht glatt äthylabspaltend ein.

Der Aether der $\beta_1=\alpha_1$-Naphtolsulfosäure (β-Naphtolsulfosäure B.), der wohl mit Recht als Nebenprodukt erwartet werden durfte, hat indessen nicht nachgewiesen werden können. Dieser zeichnet sich durch eine grosse Wasserlöslichkeit aus und ist demnach schwerer wahrzunehmen. Jedenfalls aber lassen die Ausbeuteverhältnisse des Schäfferäthers höchstens eine geringe Beimischung von $\beta_1=\alpha_1$-Naphtetolsulfosäure zu.

Ueberschüssige, rauchende, ca. 20% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure liefert mit β-Naphtoläther (ebenso wie beim α-Naphtoläther) selbst bei Abkühlung auf -10^0 nur Sulfosäuren des freien Naphtols und entsteht dabei ein Gemisch von $\beta_1=\beta_2$-Naphtolsulfosäure, $\beta_1=\beta_2=\alpha_1$- und $\beta_1-\alpha_2=\beta_2$-Naphtoldisulfosäuren (G- und R-säure), welch erstere leicht isolirt und letztere durch Farbstoffreactionen nachgewiesen werden konnten.

Die α- und β-Naphtetolsulfosäuren liefern mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe. Diese beiden verhalten sich aber insofern völlig different von einander, als das α-Naphtolderivat, wie bereits gezeigt, mit Salpetersäure keine Nitrosulfosäure bildet, die Sulfogruppe vielmehr durch eine Nitrogruppe substituirt wird, während dagegen die β-Naphtolsulfosäure eine charakteristische Nitrosulfosäure liefert, die sich zu einer Amidosulfosäure reduciren lässt und als solche befähigt ist, Farbstoffe einzugehen. So entsteht durch Einwirkung wässriger Salpetersäure oder in Eisessiglösung eine Nitronaphtetolsulfosäure und zwar die $\alpha_1-\beta_1=\beta_2$-Nitronaphtoläthersulfosäure:

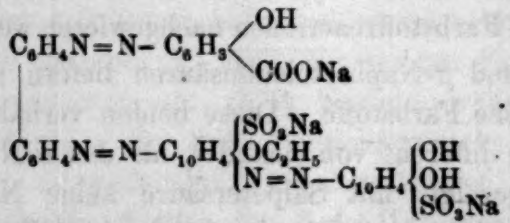


Seine Constitution ist dadurch erwiesen, dass das durch Nitrirung des Schäfferäthers erhaltene Reactionsprodukt sich als eine mit dem Sulfirungsprodukt des $\alpha_1-\beta_1$-Nitronaphtoläthers identische Verbindung herausgestellt hat. Zwar geht die Sulfirung der Nitronaphtoläther überhaupt sehr unvollkommen und wenig ausgiebig von statten (es läuft meist auch eine Verharzung nebenher), jedoch ist es mir gelungen, durch

[1]) Fr. Gaess, dies. Journ. [2] 43, 25.

partielles Sulfiren, Extraction des unveränderten Ausgangsmaterials und Reinigen der so erhaltenen geringen Menge Sulfosäure eine Verbindung zu erhalten, die mit dem auf dem anderen Wege dargestellten Nitroschäfferäther identisch war. Es muss sich ferner eine weitere Bestätigung der Nitrostellung durch Abspaltung der Sulfogruppe erbringen lassen, wenn, wie zu erwarten, der α_1—β_1-Nitronaphtoläther daraus resultirt. Dieser Versuch ist mir jedoch noch nicht gelungen, da die Abspaltung der Sulfogruppe nicht so glatt vor sich geht, wie zu erwarten war.

Mit Zinkstaub und Essigsäure, Salzsäure etc. lässt sich die Nitroverbindung zu der Amidoverbindung reduciren, welche 1. diazotirt mit Naphtolsulfosäuren Farbstoffe liefert, 2. sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen verbindet, 3. sich als solche weiter diazotiren und copuliren lässt. Es können auf solche Weise grüne substantive, zugleich aber auch chromziehende Farbstoffe von bedeutender Echtheit erzielt werden, wie z. B.:



(Benzidin, Salicylsäure, Amidonaphtetolsulfosäure, verschiedene Dioxynaphtalinsulfosäuren.)

Ich beabsichtige, demnächst über die Aether der bekannten Naphtolsulfosäuren und deren directe Derivate, im Zusammenhang zu berichten.

Im Januar 1894.

Stereochemisches;

von

Dr. Seelig.

Die Stereochemie hat es unternommen, den zur Versinnlichung chemischer Verhältnisse durch die chemischen Formeln geschaffenen Spielraum noch zu erweitern, setzt also voraus, dass ihre Grundlage mit der übereinstimmt, auf der die chemischen Structurformeln, deren sie sich hierbei bedient, fussen.

Was sind nun aber die chemischen Structurformeln?

Zunächst beziehen sie sich streng genommen nur auf den im Gaszustand verkörperten einfachen Molekularzustand und wo sie in gleicher Einfachheit auch auf nicht oder nur äusserst schwer vergasbare Körper Anwendung finden, geschieht dies

auf Grund der hauptsächlichsten Eigenschaften eines solchen Körpers, oder auf Grund seiner Beziehungen zu anderen leicht vergasbaren Verbindungsformen betreffender Elemente.

In welch' hohem Grade aber schon bei Feststellung der Molekulargrösse die Zweckmässigkeit und die Nothwendigkeit, durch Vereinfachung das Verständniss thunlichst zu erleichtern, eine Rolle spielen, geht zur Genüge daraus hervor, dass selbst für verhältnissmässig leichter vergasbare Körper, wie As_2O_3, Sb_2O_3 und CuCl z. B., für welche die Dampfdichte eine Verdoppelung der Formel nahe legt, doch die einfacheren Formeln beibehalten werden.

Es hat sich nun allerdings mit der Zeit auch die Auffassung eingebürgert, dass in der Structur der chemischen Verbindungen die thatsächliche Lagerung der Atome im Raum einen Ausdruck finde und es ist bei solcher Auffassung nicht mehr als folgerichtig, wenn z. B. in dem schönen, von dem 6 gliedrigen Benzolring umschlossenen leeren Raum ein geeigneter Platz zur Unterbringung von Materie erblickt wird (siehe Carswell, Chem. News. 68, 227; Centralbl. 1893, 2, 1088).

Wer aber die Entstehungsgeschichte des Benzolrings und die sich an die Structur des Benzols knüpfenden Abhandlungen kennt, wird schwerlich in der üblichen Ringstructur etwas Anderes, als eben den am einfachsten und vielseitigsten den Eigenschaften und Beziehungen des Benzols Rechnung tragenden und zugleich den zur Darstellung auf der üblichen Papierfläche geeignetsten bildlichen Ausdruck erblicken, für dessen Aufstellung ebenso, wie für die Aufstellung aller andern Structurformeln, Einfachheit und Zweckmässigkeit an sich schon noch viel ausschlaggebender waren, als sie es je für die Feststellung der Molekulargrösse sein werden.

In Wirklichkeit sind die chemischen Structurformeln — wie ich auch in meinen „Organischen Reactionen und Reagentien" S. 643 unten vertreten habe — also nur das bald mehr bald minder ausreichende Mittel, um in gedrängter Kürze die hauptsächlichsten Beziehungen und Eigenschaften der Körper mit den üblichen einfachen Hülfsmitteln bildlich zu vergegenwärtigen, lassen deshalb ja auch manches unerklärt, was eben Thatsache ist und sind jedenfalls weit davon entfernt, einen Ausdruck für die thatsächliche Lagerung der Atome im Raum zu bilden.

Schon insofern kann es also höchst bedenklich erscheinen, mit den chemischen Structurformeln räumliche Vorstellungen zu verknüpfen. Die Stereochemie thut aber noch mehr.

Dass ein und dieselbe Substanz in festem Zustand in mehr oder minder beständigen verschiedenen Formen aufzutreten vermag, ist für anorganische Körper schon lange als sogen. physikalische Isomerie bekannt und führt sich, wie wohl allgemein anerkannt wird, in der Hauptsache auf die für den

flüssigen und festen Körperzustand charakteristischen Gruppen von Molekülen und auf die Art und Weise dieser Gruppirung zurück.

Der Structur solcher Molekülgruppen näher zu treten, fehlt bisher fast jede Handhabe.

Bei der Mannigfaltigkeit der Molekülbestandtheile organischer Körper war zu erwarten, dass die Formen physikalisch-isomerer Körper sich noch auffälliger, als die der anorganischen von einander unterscheiden werden. Ganz ebenso wie bei anorganischen Körpern gehört es aber auch bei organischen zu den grossen Ausnahmen[1]) dass solche physikalisch-isomeren Formen ein und desselben Körpers gleichzeitig in Dampfzustand existenzfähig sind und selbst β-Benzaldoxim verwandelt sich bei dem Versuch, es zu rectificiren, in α-Oxim (Bourgeois und Dambmann, Ber. 1893, 2858).

Ganz abgesehen aber davon, dass die Stereochemie Erscheinungen der physikalischen Isomerie, welche mit den den chemischen Formeln zu Grunde liegenden einfachen Molekülen streng genommen verhältnissmässig wenig zu thun haben, mit diesen selben Formeln wiederzugeben und mit räumlichen Lagerungsverhältnissen der Atome in Zusammenhang zu bringen unternimmt, lässt sie z. B. bei ungesättigten Carbonsäuren, bei denen vor Allem der ungesättigte Charakter in Betracht kommt, eine Atomgruppe mit ganz derselben Selbstverständlichkeit bald nach Rechts bald nach Links schwingen, wie z. B. bei den Oximen, bei denen die Eigenthümlichkeiten des Stickstoffs die Hauptrolle spielen.

Was soll damit der Chemie gedient sein?

---

[1]) Einigermassen könnte ja die Anwendung der stereochemischen Begriffe auf die chemischen Formeln bei ungesättigten Carbonsäuren insofern gerechtfertigt erscheinen, als die Existenz unzersetzt siedender Ester der Croton-, Isocroton-, Angelika-, Tiglin-, Fumar-, Maleïn-, Citrakon-, Itakon-, Mesakon- und Terakonsäure erwiesen ist.

Nur Maleïn-, Citrakon-, Itakon- und Terakonsäure vermögen aber Anhydride zu bilden und von diesen Anhydriden kommt Itakonsäureanhydrid hier insofern nicht in Betracht, als es schon beim Destilliren theilweise in Xeronsäureanhydrid übergeht. Den betreffenden 3 Paaren von Dicarbonsäuren entsprechen also auch nur 3 entsprechend unzersetzt siedende Anhydride.

Weder für Anhydride noch für Ester sind dann die Dampfdichten entsprechend ermittelt.

Noch weit weniger gerechtfertigt erscheint die Anwendung der stereochemischen Begriffe auf die chemischen Formeln bei den nur in höchst beschränktem Grade überhaupt flüchtigen Oximen und bei den gar nicht flüchtigen Zuckerarten.

Von anorganischen Substanzen, deren verschiedene Modifikationen gleichzeitig in Dampfform existenzfähig sind, dürften nur Quecksilberjodid (Wyrouboff, Bull. [3] 9, 291; Centralbl. 1893, 2, 23), und allenfalls noch Phosphorsäureanhydrid (Hautefeuille u. Perrey, Compt. rend. 99, 33; Ber. 1884, Ref. 404) in Betracht kommen.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der spec. Drehung optisch activer Stoffe;

von

J. Kanonnikoff.

Stellen wir uns die Erscheinungen der Lichtbrechung und der Rotation der Polarisationsebene schematisch vor, so erhalten wir im ersten Falle (Fig. 1) ein durchsichtiges Mittel, welches von zwei unter einem Winkel sich schneidenden Ebenen begrenzt ist, d. h. ein Prisma, in dem sich die Lichtwelle fortpflanzt. AB ist die Richtung des einfallenden Strahles, BC dessen Gang im neuen Mittel, CD die Richtung des das Prisma verlassenden Strahles, wobei im gegenwärtigen Fall vorausgesetzt ist, dass das Prisma sich in der Lage befindet, wo es eine Minimalablenkung bewirkt. Diese letztere wird durch den Winkel φ gemessen, den der einfallende Lichtstrahl mit dem austretenden bildet, und die Grösse desselben hängt, unter sonst gleichen Umständen, von der Natur der Substanz ab. Im zweiten Falle, bei den Erscheinungen der Drehung der Polarisationsebene haben wir Folgendes. Wenn wir uns vorstellen, dass die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles mit der Linie AB (Fig. 2) zusammenfällt und dieser Strahl nun in ein anderes Mittel eintritt, welches die Fähigkeit besitzt, die Richtung der Schwingungen desselben zu ändern, so werden die letzteren in der Ebene $A'B'$ geschehen, die mit AB den Winkel α bildet, welcher die Ablenkung der Polarisationsebene von ihrer ursprünglichen Richtung misst. Die Grösse dieser Ablenkung hängt, wie auch im ersten Fall, von der Natur der Substanz ab.

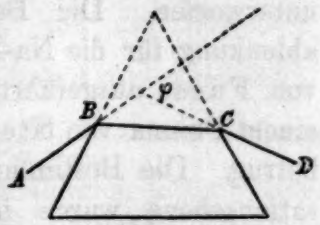


Fig. 1.

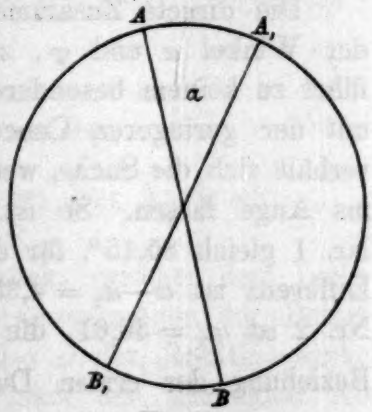


Fig. 2.

Nun fragt es sich, in welcher Beziehung diese Grössen, d. h. Winkel α und φ für eine und dieselbe Substanz zu einander stehen?

Um diese Frage zu lösen, unternahm ich eine Reihe weiter unten beschriebener Beobachtungen über die Grösse dieser Winkel für Lösungen einiger optisch activer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedener Concentration. Diese Substanzen sowohl, als auch die Lösungsmittel wurden vor der Untersuchung einer höchst sorgfältigen Reinigung unterworfen. Die Bestimmung der Winkel der Minimalablenkung für die Na-Linie wurde mit dem Spectrogoniometer von Fuess ausgeführt, das 0,005° abzulesen erlaubt und mit einem Prisma von Steinheil, dessen brechender Winkel 60,0° betrug. Die Bestimmung des Ablenkungswinkels der Polarisationsebene wurde in einer Röhre von 200 Mm. anfangs (Tab. 1—3) mit dem Polaristrobometer von Laurent ausgeführt, darauf aber (Tab. 4—5) mit einem viel empfindlicheren Apparat von Landolt-Lippisch, welcher die Winkel mit einer Genauigkeit bis zu 0,001° abzulesen gestattete. Alle Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt.

Die directe Zusammenstellung der beobachteten Grössen der Winkel α und φ, z. B. für Rohrzucker (siehe Tab. 1) führt zu keinem besonderen Resultate, ausser dem, dass beide mit der geringeren Concentration sich verkleinern. Anders verhält sich die Sache, wenn wir die Differenzen dieser Grössen ins Auge fassen. So ist α für die Lösung von Rohrzucker Nr. 1 gleich 85,15°, für dessen Lösung Nr. 2 $\alpha_2 = 80{,}80$; die Differenz ist $\alpha - \alpha_2 = 4{,}35°$. Für Nr. 1 ist $\varphi = 31{,}01°$, für Nr. 2 ist $\varphi_2 = 30{,}61$, die Differenz $\varphi_1 - \varphi_2 = 0{,}40°$, und die Beziehung der ersten Differenz zur zweiten $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = 10{,}87$. Nehmen wir noch die Lösungen Nr. 3. Für dieselben ist $\alpha_3 = 71{,}91°$ und $\varphi_3 = 29{,}81°$. Die Beziehung der Differenzen $\frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\varphi_2 - \varphi_3}$ ist 11,11, d. h. eine Grösse, die der vorhergehenden sehr nahe kommt. Das nämliche haben wir bei allen übrigen Lösungen. Die Beziehung

$$\frac{\alpha - \alpha'}{\varphi - \varphi_1}$$

schwankt, ungeachtet des grossen Unterschiedes in der Con-

centration[1]) innerhalb sehr enger Grenzen zwischen 10,56 und 12,23, und beträgt im Mittel für die Lösungen von Rohrzucker 11,40. Für andere Substanzen beobachtet man die nämliche Erscheinung. So haben wir für die Lösungen von Milchzucker[2]):

	α	φ
Lösung Nr. 1	25,23°	26,20°
„ „ 2	11,56°	24,78°
„ „ 4	2,70°	23,88°.

Aus den Lösungen 1 und 2 erhalten wir die Differenz $\alpha_1 - \alpha_2 = 13{,}67°$ und $\varphi_1 - \varphi_2 = 1{,}42°$, und die Beziehung $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = 9{,}62°$; und aus den Lösungen 1 und 4 $\alpha_1 - \alpha_4 = 22{,}53°$ und $\varphi_1 - \varphi_4 = 2{,}32°$ und die Beziehung $\frac{\alpha_1 - \alpha_4}{\varphi_1 - \varphi_4} = 9{,}71°$. Ganz ähnliche Resultate werden auch für alle anderen untersuchten Substanzen erhalten, d. h. für wässrige Lösungen derselben ist die Beziehung zwischen der Differenz der Ablenkungswinkel der Polarisationsebene und der Differenz der Winkel der minimalen Ablenkung des gebrochenen Strahles eine constante Grösse, d. h.:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{\varphi - \varphi_1} = \text{const.} = A,$$

wir haben die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} = A \text{ und } \partial \alpha = A \partial \varphi,$$

und durch Integration gelangen wir zu dem Ausdruck:

$$\alpha = A\varphi \pm B,$$

welcher somit das Verhältniss ausdrückt zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und dem Rotationsvermögen der Polarisationsebene. In demselben ist also α der Rotationswinkel der Polarisationsebene, φ der Winkel der minimalen Ablenkung des gebrochenen Strahles, A und B Constanten, die, unter sonst gleichen Bedingungen, von der Natur der Substanz abhängen. Die Grössen α, φ und A werden durch das Experiment gegeben und die Grösse B lässt sich, wie aus der Formel zu ersehen, leicht berechnen. Für Rohrzucker ist

[1]) Die Lösung Nr. 1 enthielt 51,57% und Nr. 11 10,01% Zucker.

[2]) Die Lösung Nr. 1 enthielt 21,97% und Nr. 4 nur 2,52% Milchzucker.

diese Grösse im Mittel $-268{,}23$, und die Grösse A, wie oben gezeigt, gleich 11,40. Für Milchzucker sind diese Grössen $A = 9{,}73$ und $B = -229{,}63$; für Maltose ist $A = 24{,}31$ und $B = -573{,}04$; für Galaktose $A = 14{,}61$ und $B = -344{,}54$, für Traubenzucker $A = 9{,}79$ und $B = 231{,}07$ u. s. w.

Betrachten wir die für verschiedene Substanzen gefundenen Grössen A und B, so gelangen wir zu einigen bestimmten Schlüssen.

Erstens bemerken wir, dass diese Grössen von der Länge der Schicht der activen Substanz abhängen. Bei einer Länge der Schicht von 100 Mm. werden diese Grössen, wie leicht begreiflich, zweimal kleiner sein.

Zweitens hängen sie weder von der Concentration der Lösungen, noch vom spec. Gew. derselben ab, weshalb ihre Bestimmung, in der Praxis, sehr einfach und ohne alle Schwierigkeiten ausgeführt werden kann. Man braucht nur eine Lösung von unbestimmter Concentration zu nehmen und dafür α und φ zu bestimmen, sodann versetzt man die Lösung mit einer unbestimmten Menge des Lösungsmittels, bestimmt aufs Neue α' und φ' und erhält somit alle Data zur Berechnung dieser Constanten A und B.

Drittens übt die elementare Zusammensetzung und die Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften der aufgelösten optisch activen Substanz gar keinen Einfluss auf die Constanten aus. So haben wir einerseits für Milchzucker und Nicotin in wässrigen Lösungen sehr nahe Grössen für A: für den ersten 9,73, für das zweite 9,66; dagegen haben solche der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach nahe Substanzen, wie Galaktose und Traubenzucker, ganz verschiedene Grössen für A: für die erste ist $A = 14{,}61$, für die zweite 9,79.

Viertens sind diese Constanten von verschiedener Grösse, wenn ein und derselbe optisch active Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst ist. So ist für Campher in Aethylalkohol $A = 10{,}73$ und in Chloroform $= 31{,}12$ u. s. w. Hier lässt sich ein interessanter Umstand wahrnehmen. Nehmen wir nämlich zuerst die wässrigen Lösungen und geben Acht auf die Grösse des Verhältnisses zwischen den Constanten A und B, d. h. auf das Verhältniss $\frac{B}{A}$, so erhalten wir:

	B	A	$\frac{B}{A}$
Rohrzucker	268,23	11,40	23,52
Milchzucker	229,63	9,73	23,60
Maltose	573,04	24,31	23,57
Traubenzucker	231,07	9,79	23,60
Galaktose	344,54	14,61	23,57
Nicotin	227,72	9,66	23,56
Brechweinstein . . .	725,35	30,45	23,58
Chinasäure	174,56	7,40	23,59,

d. h. alle angeführten Substanzen geben, trotzdem dass sie in ihren chemischen Eigenschaften nichts mit einander gemein haben, bei der Untersuchung in wässrigen Lösungen eine und dieselbe Grösse des Verhältnisses zwischen den Constanten A und B, woraus also folgt, dass dieses Verhältniss von den aufgelösten, die Polarisationsebene drehenden Substanzen nicht abhängt, sondern nur ausschliesslich vom Lösungsmittel in Abhängigkeit steht. Als Beweis hierfür erscheint die Untersuchung dieses Verhältnisses für andere Lösungsmittel (siehe Tab. 2).

So haben wir für Aethylalkohol:

	A	B	$\frac{B}{A}$
Campher	10,73	276,95	25,81
Russ. Terpentinöl . . .	5,40	137,00	25,37
Coniin	2,65	69,80	26,34
Nicotin	20,77	537,50	25,87
Brucin	10,86	280,88	25,81
Menthol	10,66	273,00	25,73
		Mittel	25,82,

d. h., ungeachtet der Mannigfaltigkeit der chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen, bleibt das Verhältniss der Constanten A und B zu einander für das gegebene Lösungsmittel das nämliche, dies Verhältniss wird hingegen für dieselben Substanzen ein anderes sein, wenn wir ein anderes Lösungsmittel nehmen; so ist es für Nicotin in wässriger Lösung = 23,56 und in alkoholischer Lösung = 25,87. Das nämliche finden wir bei der Untersuchung von Lösungen in Chloroform.

Hier haben wir:

	A	B	$\frac{B}{A}$
Campher	31,12	1009,00	32,42
Terpentinöl	30,80	999,79	32,46
Coniin	16,06	522,15	32,51
Menthol	61,42	1994,10	32,46
		Mittel	32,46,

d. h. das Verhältniss der Constanten A und B ist streng constant und hängt weder von den chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen, noch von der Natur derselben, sondern einzig und allein vom Lösungsmittel ab, da für Campher aus einer Weingeistlösung erhalten wurde 25,81, in $CHCl_3$ = 32,42, für Terpentinöl 25,37 und 32,46 u. s. w.

Somit ergiebt sich Folgendes:

1. Das Verhältniss zwischen A und B bleibt streng constant und hat dieselbe Grösse für alle Substanzen, welche die Polarisationsebene drehen, wenn nur zur Lösung das nämliche Lösungsmittel genommen ist.

2. Dieses Verhältniss hängt nur von der Natur des Lösungsmittels ab, während der aufgelöste optisch active Stoff darauf gar keinen Einfluss ausübt.

Nennen wir dieses Verhältniss C, so können wir die Grundgleichung $\alpha = A\varphi \pm B$ ein wenig modificiren; indem wir nämlich beide Theile der Gleichung durch A dividiren und $\frac{B}{A} = C$ setzen, erhalten wir:

$$\alpha = A(\varphi \pm C),$$

wo die Grösse C für alle Substanzen bei Anwendung des gegebenen Lösungsmittels eine Constante ist. Diese Grösse ist unabhängig von der Länge der Schicht der activen Substanz, wie dies bei den Constanten A und B selbst der Fall ist; dort vergrösserten sich die Constanten A und B ums Doppelte, wenn die Länge der Schicht zweimal länger wurde; hier, für die Grösse C findet dieser Umstand, wie selbstverständlich, nicht statt. Somit hat das Verhältniss der Constanten A und B nicht für den aufgelösten optisch activen Stoff selbst Bedeutung, sondern für die Substanz, welche als Lösungsmittel auftritt, für welche dieses Verhältniss ebenso charakteristisch ist, wie Dichtigkeit, Brechungsindex, Siedepunkt etc., weshalb die Untersuchung dieser Grösse für verschiedene Stoffe

von höchstem Interesse ist. Ich habe in dieser Hinsicht 63 verschiedene chemische Verbindungen untersucht.

Fast in allen Fällen habe ich als optisch activen Stoff gewöhnlichen Campher angewandt, nur in einigen Fällen wurden andere optisch active Substanzen angewandt, worüber unten Näheres gesagt ist (siehe Tab. 3).

Indem wir alle darin angeführten Resultate zusammenfassen, finden wir Folgendes:

Erstens, wenn wir verschiedene Stoffe nehmen werden, deren Zusammensetzung sich um eine gewisse bestimmte Differenz unterscheidet, so werden wir bemerken, dass das Wachsen des Moleküls um diese Grösse eine vollkommen bestimmte Veränderung der Constante *C* bewirkt. Auf solche Weise findet man, dass, falls wir eine Reihe Stoffe nehmen, die der Zusammensetzung nach sich um die Gruppe CH_2 von einander unterscheiden, die Constante *C* mit der complicirter werdenden Zusammensetzung wächst. So finden wir in der Reihe der Alkohole:

		C	
Methylalkohol	CH_4O	23,24	2,57
Aethylalkohol	C_2H_6O	25,81	1,32
Isopropylalkohol	C_3H_8O	27,13	1,35
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	28,48	1,11,
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	29,59	

eine allmähliche regelmässige Vergrösserung der Constante *C*, mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe, was übrigens bekanntlich eine gewöhnliche Erscheinung ist. Eine gleiche Vergrösserung finden wir bei der Zusammenstellung der Ester der Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$:

		C	
Ameisensäure-Aethyläther .	$C_3H_6O_2$	25,60	0,97
Essigsäure-Aethyläther . .	$C_4H_8O_2$	26,57	1,17
Propionsäure-Aethyläther .	$C_5H_{10}O_2$	27,64	0,46
Buttersäure-Aethyläther . .	$C_6H_{12}O_2$	28,10	
Propionsäure-Methyläther .	$C_4H_8O_2$	26,91	0,73
Propionsäure-Aethyläther .	$C_5H_{10}O_2$	27,64	0,60
Propionsäure-Propyläther .	$C_6H_{12}O_2$	28,24	
Essigsäure-Aethyläther . .	$C_4H_8O_2$	26,57	0,38
Essigsäure-Propyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,55	0,57.
Essigsäure-Isobutyläther . .	$C_6H_{12}O_2$	28,07	

Desgleichen in der Reihe der Ester chlorsubstituirter Säuren:

		C	
Chlorameisensäure-Methyläther	$C_2H_3ClO_2$	27,62	0,83
Chlorameisensäure-Aethyläther	$C_3H_5ClO_2$	28,51	0,92
Chloressigsäure-Aethyläther .	$C_4H_7ClO_2$	29,43	0,79.
Chlorpropionsäure-Aethyläther	$C_5H_9ClO_2$	30,22	

Die Zusammenstellung der Säuren dieser Reihe giebt das nämliche Resultat:

		C	
Ameisensäure	CH_2O_2	26,46	0,22
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	26,71	0,75
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	27,46	0,71
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	28,17	0,59
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	28,76	

In anderen Reihen finden wir die Erscheinung des allmählichen Steigens der Constante *C*. So haben wir:

		C	
Propionaldehyd	C_3H_6O	26,09	0,92
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	27,01	
Normales Propylchlorid . .	C_3H_7Cl	27,82	0,73
Normales Buthylchlorid . .	C_4H_9Cl	28,55	
Isopropylbromid	C_3H_7Br	30,79	0,46
Isobutylbromid	C_4H_9Br	31,25	
Methylal	$C_3H_8O_2$	24,94	1,19.
Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	26,13	

Indem wir alle obigen Data zusammenstellen, ersehen wir, dass die Vergrösserung der Zusammensetzung um die Gruppe CH_2 eine bestimmte Vergrösserung der Constante *C* bewirkt. Im Mittel ist diese Vergrösserung = 0,85, von 0,46 bis 1,35 schwankend, abgesehen von der Ameisensäure und dem Methylalkohol, welche als erste Glieder der Reihen in ihren Eigenschaften die gewöhnliche Abweichung von der Norm darstellen.

Nehmen wir andere Differenzen in der Zusammensetzung, z. B. 2H, so finden wir gleichfalls, dass mit der complicirteren Zusammensetzung die Constante *C* sich um eine bestimmte Grösse verändert. So haben wir:

		C	
Propionaldehyd	C_3H_6O	26,09	+1,53
Normaler Propylalkohol . .	C_3H_8O	27,62	
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	27,06	+1,47
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	28,48	
Aceton	C_3H_6O	25,46	+1,67
Isopropylalkohol	C_3H_8O	27,13	

		C	
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	28,31	+1,07
Dimethyläthylcarbinol . . .	$C_5H_{10}O$	29,38	
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	28,25	+1,31,
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	29,56	

d. h. das Wachsen des Moleküls um 2H bringt eine Vergrösserung der Constante C im Mittel um 1,41 mit sich.

Hier begegnen wir einem sehr interessanten Umstande. Alle oben aufgeführten Substanzen gehören zwei genetisch verbundenen Reihen von Substanzen an: auf der einen Seite befinden sich die Alkohole, auf der anderen die Aldehyde und Ketone.

Nehmen wir nun zwei solche Substanzen, welche, untereinander um 2H differirend, zwei verschiedenen genetisch nicht verbundenen Reihen angehören, so finden wir, dass der Eintritt der 2H die oben erwähnte Vergrösserung der Constante C nicht hervorbringt, sondern im Gegentheil, die Grösse derselben sogar vermindert. So geben:

		C	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	27,46	−2,52
Methylal	$C_3H_8O_2$	24,94	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	28,17	−2,04.
Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	26,13	

Der nämliche Umstand wiederholt sich beim Zusammenstellen von Substanzen, die in ihrer Zusammensetzung sich um ein Atom Sauerstoff unterscheiden. Hier sehen wir, indem wir die Aldehyde mit den Säuren vergleichen:

		C	
Propionaldehyd	C_3H_6O	26,09	+1,37
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	27,46	
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	27,06	+1,11,
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	28,17	

ein Steigen der Constante C im Mittel um 1,24. Vergleichen wir indess die Aether mit den Aldehyden und Ketonen:

		C	
Propionaldehyd	C_3H_6O	26,09	−0,49
Ameisensäure-Aethyläther .	$C_3H_6O_2$	25,60	
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	27,06	−0,49
Essigsäure-Aethyläther . .	$C_4H_8O_2$	26,57	
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	28,31	−0,86
Essigsäurepropyläther . . .	$C_5H_{10}O_2$	27,55	
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	28,25	−0,61,
Buttersäuremethyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,64	

so finden wir, dass der Eintritt von O in die empirische Formel ein Abnehmen der Constante *C* verursacht und, da wir hier Substanzen haben, welche gleichfalls nur zwei Reihen von Verbindungen angehören, so bleibt auch die Differenz constant und im Mittel gleich −0,61. Nehmen wir irgend ein anderes Paar Stoffe, so ist diese Differenz sogleich eine andere. So zeigt die Zusammenstellung der Aether:

		C
Kohlensäure-Aethyläther .	$C_5H_{10}O_3$	27,55
Essigsäure-Propyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,55,

dass der Unterschied in der Zusammensetzung um O keinen Einfluss auf die Constante *C* ausübt, während die Stoffe:

		C	
Essigsäure-Propyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,55	+1,98,
Milchsäure-Aethyläther . .	$C_5H_{10}O_3$	29,62	

eine bedeutende Vergrösserung der Constante *C* beim Eintritt des O erkennen lassen. Diese letzteren Zusammenstellungen geben aber den Schlüssel zur Erklärung der Ursache dieser Erscheinung, welche also in dem Einflusse der Constitution der Stoffe liegt, was aus dem Studium isomerer Körper mit Klarheit hervorgeht. Hierbei haben wir Folgendes: wenn wir metamere Substanzen zusammenstellen, welche sich nur durch die verschiedene Constitution der Radicale, die mit der den gegebenen Stoff charakterisirenden Atomgruppe verbunden sind, unterscheiden, so finden wir, dass ein solcher Unterschied keinen bedeutenden Einfluss auf die Constante *C* ausübt. So z. B. sehen wir in der Reihe der Alkohole:

		C
Norm. Propylalkohol . . .	C_3H_8O	27,62
Isopropylalkohol	C_3H_8O	27,13
Norm. Butylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	28,74
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	28,48
Secundärer Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	28,40
Tertiärer Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	27,91
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	29,56
Dimethyläthylcarbinol . . .	$C_5H_{12}O$	29,38,

dass die Verschiedenheit der mit der Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ verbundenen Radicale von nur schwachem Einflusse auf die

Grösse der Constante C ist. So klein aber dieser Unterschied auch ist, so hat er dennoch eine bestimmte Richtung. Die Constante C wird nämlich mit der wachsenden Zahl der Nebenketten kleiner. So giebt der normale Butylalkohol, welcher Carbinol darstellt, in dem nur ein Wasserstoffatom durch die eine normale Structur besitzende Gruppe $CH_3-CH_2-CH_2$ substituirt ist, eine Constante $C = 28{,}74$; wird dasselbe Wasserstoffatom durch die Isopropylgruppe $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup \\ & CH \end{matrix}$ substituirt, wodurch wir den Isobutylalkohol erhalten, so vermindert sich die Constante bis auf 28,48; der secundäre Butylalkohol, in dem also schon zwei Wasserstoffatome des Carbinols durch zwei Gruppen substituirt sind, giebt eine noch kleinere Grösse = 28,40; endlich der tertiäre Butylalkohol, Carbinol darstellend, in dem alle drei Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen substituirt sind, zeigt die kleinste Constante $C = 27{,}91$. Die nämliche Erscheinung finden wir bei den Propyl- und Amylalkoholen, wo der normale Propylalkohol eine grössere Constante C besitzt, als das eine Nebenkette besitzende Isopropylcarbinol, und der drei Ketten enthaltende tertiäre Amylalkohol eine kleinere Constante hat, als der nur zwei solcher Ketten besitzende Isoamylalkohol.

Eine analoge Erscheinung treffen wir beim Vergleich des Propionaldehyds mit dem Aceton. Im ersten ist mit der Gruppe CO ein Kohlenwasserstoffradical und ein Wasserstoffatom verbunden, im zweiten sind mit derselben zwei Kohlenwasserstoffradicale verbunden; dem zu Folge ist im zweiten Fall die Constante C kleiner:

		C
Propionaldehyd	C_2H_5COH	26,09
Aceton	CH_3COCH_3	25,46,

während die zwei Ketone $C_5H_{10}O$, Diäthylketon und Methylpropylketon, fast identische Constanten C geben: 28,25 für das erste und 28,31 für das zweite.

Vergleichen wir untereinander metamere Aether, so bemerken wir, dass dieselben, ähnlich den Alkoholen und Ketonen, sehr nahe Grössen für die Constante C besitzen. So finden wir:

		C
Essigsäure-Aethyläther . .	$C_4H_8O_2$	26,51
Propionsäure-Methyläther .	$C_4H_8O_2$	26,91
Propionsäure-Aethyläther .	$C_5H_{10}O_2$	27,64
Essigsäure-Propyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,55
Buttersäure-Methyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,64
Isobuttersäure-Methyläther .	$C_5H_{10}O_2$	27,50
Essigsäure-Isobutyläther . .	$C_6H_{12}O_2$	28,07
Propionsäure-Propyläther .	$C_6H_{12}O_2$	28,10
Buttersäure-Aethyläther . .	$C_6H_{12}O_2$	28,24,

d. h. in jeder Reihe metamerer Aether bleibt die Grösse der Constante *C* dieselbe, ungeachtet der Radicale, welche in diesen Verbindungen auftreten.

Das nämliche sehen wir bei der Zusammenstellung der Para- und Orthokresole C_7H_8O, wo die Isomerie von der verschiedenen Lage der Gruppen abhängt, welche den Wasserstoff des Benzolkernes substituiren. Die Grösse der Constante *C* wird durch diese Verschiedenheit wenig verändert; so ist sie für Parakresol gleich 41,41 und für Orthokresol 41,17.

Wenden wir uns nun zu den eigentlichen isomeren Verbindungen, d. h. zu Stoffen, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung einen tiefen Unterschied in der Constitution und den Eigenschaften aufweisen, so sehen wir, dass die Constante *C* für dieselben eine sehr verschiedene Grösse besitzt. So z. B. finden wir beim Vergleich der Säuren mit den Aethern:

		C	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	27,46	−1,86
Ameisensäure-Aethyläther .	$C_3H_6O_2$	25,60	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	28,17	−1,60
Essigsäure-Aethyläther . .	$C_4H_8O_2$	26,57	
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	28,76	−1,12.
Propionsäure-Aethyläther .	$C_5H_{10}O_2$	27,64	

Eine ebenso bedeutende Differenz in der Constante *C* finden wir auch beim Vergleich von zwei isomeren, aber eine verschiedene Constitution besitzenden Aethern: des kohlensauren Aethyls $C_5H_{10}O_3$, für welche dieselbe 27,55 ist, und des milchsauren Aethyls $C_5H_{10}O_3$, für das $C = 29{,}62$ ist.

Ein Vergleich der Alkohole mit den ihnen isomeren Aethern giebt eine noch grössere Differenz:

		C	
Secundärer Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	28,40	−3,37
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	25,03	
Parakresol	C_7H_8O	41,41	−2,85
Anisol	C_7H_8O	38,56	

Die aufgeführten Beispiele sind, meiner Meinung nach, hinreichend, um uns zu überzeugen, dass der Einfluss der Isomerie auf die Constante C bedeutend ist. Während diese Constante C für metamere, den Eigenschaften nach nahestehende Substanzen fast die nämliche Grösse bsitzt, erscheint dieselbe für wirklich isomere Verbindungen sehr verschieden, somit beweisend, wie sehr sie von der Constitution des Stoffes abhängt. Dieser Umstand ist, nach meiner Meinung, von grossem Interesse, da er die Möglichkeit giebt, den Einfluss näher zu studiren, welchen die Constitution des Stoffes auf seine Eigenschaften ausübt, was bei der Untersuchung anderer Eigenschaften, etwa des Lichtbrechungsvermögens nicht der Fall ist, da letzteres bekanntlich hauptsächlich nur von der Zahl der Atome und der Bindungsweise derselben und nicht von der Art ihrer Gruppirung abhängt.

Ohne Zweifel ist der Einfluss der Polymerie auf die Constante C ein ebenso grosser, als der der Isomerie, wie dies aus Folgendem zu ersehen ist. Für Isobutyraldehyd ist $C = 27{,}06$, für Propionaldehyd = 26,09. Differenz = 0,97. Nehmen wir an, dass zwischen Propion- und Essigaldehyd dieselbe Differenz existirt, wozu wir vollständig berechtigt sind, da wir gesehen haben, dass bei homologen Verbindungen, beim Wachsen des Moleküls um CH_2, die Constante regelmässig, im Mittel um 0,85 wächst, so muss für Essigaldehyd die Constante C gleich sein 25,12; und für den dreifachen Essigaldehyd, d. h. für den Paraldehyd, fand ich $C = 29{,}13$, d. h. eine viel grössere Zahl.

Wenn wir uns nun zu der Art der Bindung der Kohlenstoffatome wenden, so sehen wir, dass dieselbe einen wesentlichen Einfluss ausübt. Vergleichen wir die Propyl- und Allylverbindungen, deren Zusammensetzung um 2H differirt, statt deren in den letzteren eine sogenannte doppelte Bindung der Kohlenstoffatome auftritt, so finden wir:

		C	
Norm. Propylalkohol . . .	C_3H_8O	27,62	+2,28
Allylalkohol	C_3H_6O	29,90	
Norm. Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	27,82	+2,33,
Allylchlorid	C_3H_5Cl	30,15	

eine bedeutende Vergrösserung der Constante *C*, obgleich wir oben gesehen haben, dass im Allgemeinen der Eintritt zweier Wasserstoffatome die Constante *C* vergrössert; folglich müsste dieselbe sich beim Uebergange der Propylverbindungen in Allylverbindungen verkleinern, während wir das Entgegengesetzte finden. Dieser Einfluss der doppelten Bindung tritt noch stärker hervor beim Vergleich des Allylalkohols mit dem Aceton. Wenn wir dieses letztere mit dem normalen Propylalkohol vergleichen:

		C	
Norm. Propylalkohol . . .	C_3H_8O	27,62	−2,16,
Aceton	C_3H_6O	25,46	

so sehen wir, dass der Austritt von zwei Wasserstoffatomen eine Verkleinerung der Constante *C* um 2,16 bewirkt. Indessen hat der Austritt von zwei Wasserstoffatomen beim Uebergange des Propyl- in den Allylalkohol zur Folge ein Wachsen der Constante um fast die nämliche Grösse, weshalb wir beim Vergleich des Allylalkohols mit dem Aceton

		C	
Allylalkohol	C_3H_6O	29,90	+4,44,
Aceton	C_3H_6O	25,46	

eine bedeutende Vergrösserung der Constante *C* finden. Dieser Vergrösserung liegen augenscheinlich zwei Momente zu Grunde: der Einfluss der doppelten Bindung und der Einfluss der zwei Wasserstoffatome; folgende Zusammenstellung mag dies noch mehr erläutern:

		C	
Aceton	C_3H_6O	25,46	+2,16
Propylalkohol	C_3H_8O	27,62	+2,28,
Allylalkohol	C_3H_6O	29,90	

d. h. der Einfluss des Auftretens der doppelten Bindung ist so gross, dass er den ihm entgegengesetzten Einfluss des Austretens zweier Wasserstoffatome vollkommen aufhebt. Der letztere Einfluss vermindert die Constante *C*, der erstere vergrössert dieselbe und zwar im Vergleich mit jenem fast um

das Doppelte. Darum finden wir beim Vergleich der Allyl- und Propylverbindungen eine Differenz, die nur 2,30 gleich ist, während dieselbe zwischen dem Allylalkohol und Aceton fast das Doppelte beträgt: 4,44; da hier der entgegengesetzte Einfluss des Austritts von 2 H nicht vorhanden ist, so muss diese Grösse den eigentlichen Einfluss der doppelten Bindung ausdrücken.

Sehen wir nun, was für einen Einfluss die Erscheinung der Substitution auf die Constante C ausübt. Aus dem zur Verfügung stehenden Materiale können wir einige Schlüsse in Betreff der Substitution des H durch Cl und des Wasserrestes OH durch Cl ziehen. Im ersten Falle haben wir:

		C	
Ameisensäure-Aethyläther . .	C_3H_6O	25,60	+2,91
Chlorameisensäure-Aethyläther	$C_3H_5ClO_2$	28,51	
Essigsäure-Aethyläther . . .	$C_4H_8O_2$	26,57	+2,86
Chloressigsäure-Aethyläther. .	$C_4H_7ClO_2$	29,43	
Propionsäure-Aethyläther . .	$C_5H_{10}O_2$	27,64	+2,58,
Chlorpropionsäure-Aethyläther.	$C_5H_9ClO_2$	30,22	

d. h. die Substitution des H durch Cl bewirkt eine bestimmte Vergrösserung der Constante C, im Mittel = 2,78. Im zweiten Falle finden wir:

		C	
Norm. Propylalkohol . . .	C_3H_8O	27,62	−0,20
Norm. Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	27,82	
Norm. Butylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	28,74	+0,19
Norm. Butylchlorid . . .	C_4H_9Cl	28,55	
Allylalkohol	C_3H_6O	29,90	−0,25,
Allylchlorid	C_3H_5Cl	30,15	

d. h. die Substitution des OH durch Cl bleibt fast gänzlich ohne Einfluss auf die Grösse der Constante C.

Bis jetzt handelte es sich um die sog. fetten Verbindungen. Bei den aromatischen finden wir dagegen, dass dieser Umstand von bedeutendem Einflusse ist.

Das Erste schon, was die Aufmerksamkeit auf sich lenkt, ist, dass bei den aromatischen Verbindungen die Formel:

$$\alpha = A\varphi - B$$

sich in die Formel:

$$\alpha = A\varphi + B$$

verwandelt. Betrachten wir in der That die Winkel der Rotation der Polarisationsebene und der minimalen Ablenkung

für Lösungen optisch activer Stoffe in diesen Substanzen, so finden wir, dass beim Abnehmen der Rotationswinkel die letzteren nicht abnehmen, sondern zunehmen. Für Campher z. B. in Anisol haben wir:

	α	φ
Lösung I	21,67°	37,50°
„ II	11,80°	37,97°

oder für das französische Terpentinöl in Chinolin:

	α	φ
Lösung I	39,52°	38,63°
„ II	30,34°	41,09°.

Setzt man diese Grössen in die Formel:

$$\alpha = A\varphi \pm B,$$

so ersieht man, dass zur Berechnung der Constante B das Zeichen + genommen werden muss. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass mit dem Abnehmen des Gehaltes der Lösung an dem optisch activen Stoff die Menge des Lösungsmittels, welches im gegenwärtigen Falle ein viel grösseres Lichtbrechungsvermögen besitzt, zunimmt.

Ein Zweites, was die aromatischen Verbindungen von den fetten unterscheidet, ist, dass in dem Masse, als ihre Zusammensetzung complicirter wird, die Constante C nicht zu-, sondern umgekehrt ebenso regelmässig abnimmt. So haben wir:

		C	
Anisol	C_7H_8O	38,56	−0,69
Phenetol	$C_8H_{10}O$	37,87	
Phenol	C_6H_6O	42,81	−1,40.
Orthokresol	C_7H_8O	41,41	

Hier müssen wir ein wenig vorauseilen. Im folgenden Kapitel wird gezeigt werden, dass zwischen der Constante C und dem sog. specifischen Drehungsvermögen ein bestimmtes Verhältniss besteht, welches durch die nachstehen Formeln:

$$\frac{(\alpha)_D}{A} = x \quad \text{und} \quad \frac{B}{(\alpha)_D} = y$$

ausgedrückt wird. Diese Grössen x und y können genannt werden die Coëfficienten der spec. Drehung, da die letztere sich mittelst dieser Grössen und der Constanten A und B leicht berechnen lässt.

Betrachten wir diese Coëfficienten x und y in Bezug auf die Zusammensetzung und Eigenschaften derjenigen Stoffe, denen sie angehören, so ersehen wir, dass Alles das, was schon hinsichtlich der Constante C gesagt worden ist, sich bei diesen Grössen wiederholt, und ist in der That die Constante C ihr Produkt, d. h.

$$C = x \,.\, y.$$

Aus diesem Grunde führe ich auch für dieselbe nicht solche Zusammenstellungen wie für die erste an. Hier bemerke ich nur, dass mit dem Wachsen des Moleküls um CH_2 der Coëfficient y, von dem ich auch nur allein sprechen werde, um eine bestimmte Grösse = 1,42 zunimmt. Das Eintreten von 2H, O, die doppelte Bindung, die Isomerie, Polymerie, Substitution von H und OH durch Cl wirken ganz ebenso, wie bei der Constante C, nur werden andere Zahlenwerthe erhalten. Ein wenig anders verhält sich die Sache bei den aromatischen Verbindungen. Oben haben wir gesehen, dass mit dem Complicirterwerden ihrer Zusammensetzung die Constante C nicht zu- sondern abnimmt. Fassen wir indess den Coëfficienten y ins Auge, so finden wir, dass für denselben diese Anomalie verschwindet, und das gewöhnliche Wachsen desselben mit zunehmender Grösse des Moleküls auftritt. So haben wir:

		y	
Anisol	C_7H_8O	14,60	+1,49
Phenetol	$C_8H_{10}O$	16,09	
Phenol	C_6H_6O	8,70	+1,52.
Orthokresol	C_7H_8O	10,22	

Ausser dem Gesagten haben die aromatischen Stoffe, soviel bekannt ist, keine weiteren Eigenthümlichkeiten im Vergleich mit den fetten aufzuweisen.

Uns bleibt nur noch eine Bemerkung methodologischer Art zu machen übrig. Wie es sich erweist, ist es für die Darstellung optisch activer Lösungen ganz gleichgültig: ob man einen festen optisch activen Stoff nimmt und ihn in einem flüssigen indifferenten Mittel auflöst, oder umgekehrt: einen flüssigen optisch activen Körper nimmt und in demselben einen festen indifferenten auflöst. In beiden Fällen erhalten

wir Resultate, die mit dem allgemeinen Gang der Beobachtungen übereinstimmen. So haben wir z. B. für die festen Ortho- und Parakresole, in russischem Terpentinöl aufgelöst:

		C	y
Orthokresol	C_7H_8O	41,41	10,22
Parakresol	C_7H_8O	41,17	10,48,

d. h. beide isomere Verbindungen haben die nämliche Grösse der Constante C und des Coëfficienten y, wie dies auch zu erwarten war. Ihre Homologie mit dem gleichfalls in russischem Terpentinöl gelösten Phenol geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

		C		y	
Phenol . . .	C_6H_6O	42,81	−1,40	8,70	+1,52.
Parakresol .	C_7H_8O	41,41		10,22	

Ein Vergleich dieser Resultate mit den Erscheinungen, welche bei Anisol und Phenetol, in denen auf gewöhnliche Weise Campher aufgelöst ist, beobachtet werden, beweist, dass diese Versuchsweise keinen Einfluss auf das Resultat hat. In der That erhalten wir:

		C		y	
Anisol . . .	C_7H_8O	38,56	−0,69	14,60	+1,49,
Phenetol . .	$C_8H_{10}O$	37,87		16,09	

d. h. die nämlichen Differenzen in der Constante C und dem Coëfficienten y, wie bei den Phenolen. Dieser Umstand ist wichtig in der Hinsicht, dass er es ermöglicht, alle festen optisch inactiven Substanzen in das Gebiet der Forschung einzuführen, indem es genügt, dieselben in einem passenden optisch-activen Mittel aufzulösen.

Hiermit schliessen meine Untersuchungen, obwohl, wie zu ersehen ist, die Frage noch bei Weitem nicht erledigt ist, doch überlasse ich die weitere Ausarbeitung der Zukunft und gehe jetzt über zu dem Zusammenhange zwischen der Constante C und dem sog. spec. Drehungsvermögen, wovon schon oben die Rede war.

II.

Das spec. Drehungsvermögen der optisch activen Substanzen wird bekanntlich durch die Untersuchung der Drehungswinkel, der Dichtigkeit und Concentration der Lösungen des

gegebenen Stoffes in irgend einem indifferenten Lösungsmittel bestimmt. Hier erscheint als Hauptbedingung die Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration, was in der Wirklichkeit nur in verhältnissmässig sehr wenigen Fällen möglich ist. Zu den in dieser Hinsicht besser untersuchten Stoffen gehören die sog. Zuckerstoffe und unter diesen in erster Reihe der Rohrzucker, darauf der Milch- und Traubenzucker, die Maltose und Galaktose. Für diese Stoffe sind die genauesten Daten folgende:

	$(\alpha)_D$
Rohrzucker	64,16° (Schmitz).
Milchzucker	52,53° (Schmöger).
Maltose . .	136,63° (Meissl), gesetzt in der Formel $(\alpha)_D = 140{,}375 - 0{,}0187\,p - 0{,}095\,t^0$, $p = 100$ und $t^0 = 20$).
Galaktose .	86,55° (Meissl), gesetzt in der Formel $(\alpha)_D = 83{,}883 + 0{,}0785\,p - 0{,}209\,t^0$, $p = 100$ und $t^0 = 20$).
Dextrose .	53,36° (Tollens).

Wenn wir nun die auf obige Weise für die wässrigen Lösungen dieser Stoffe erhaltenen Constanten B durch die angeführten Grössen ihrer spec. Drehung dividiren, so erhalten wir:

	$\frac{B}{(\alpha)_D}$
Rohrzucker	4,18
Milchzucker	4,37
Maltose	4,19
Galaktose	3,98
Dextrose	4,33
Mittel	4,20,

d. h. es erweist sich, dass das spec. Drehungsvermögen der angegebenen Stoffe in einem bestimmten Verhältnisse zu der Constante B steht, nämlich:

$$(\alpha)_D = \frac{B}{4{,}2}.$$

In einem ebenso nahen Verhältnisse zum spec. Drehungsvermögen steht auch die Constante A. Dividirt man durch dieselbe die angeführten Grössen der spec. Drehung, so erhält man:

	$\frac{(\alpha)_D}{A}$
Rohrzucker	5,62
Milchzucker	5,39
Maltose	5,62
Galaktose	5,92
Dextrose	5,45
Mittel	5,60,

d. h. die spec. Drehung ist:

$$(\alpha)_D = 5,\ 6 \times A.$$

Somit erweist sich, dass wir für die Bestimmung des spec. Drehungsvermögens ein besonderes, vom gewöhnlichen vollkommen verschiedenes Verfahren besitzen, welches darin besteht, dass für den gegebenen optisch activen Stoff seine Constanten A und B in irgend einem indifferenten Lösungsmittel bestimmt werden. Da es zur Bestimmung dieser Constanten genügt, nur zwei Lösungen zu untersuchen, wobei die Genauigkeit der Resultate weder von der Concentration der Lösungen, noch von deren Dichtigkeit, noch, wie wir sogleich sehen werden, von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, so ist es klar, dass das neue Verfahren, dem alten gegenüber, bedeutende Vortheile aufzuweisen hat.

Für Campher ist aus der Lösung in Aethylalkohol gefunden $A = 10,73$ und $B = 276,95$ und aus der Lösung in Chloroform $A = 31,12$ und $B = 1009,00$. Landolt fand bekanntlich für Campher, als Mittel aus verschiedenartigen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, die spec. Drehung $(\alpha)_D = 55,4^0$. Dividirt man diese Grösse durch A, und B durch diese Grösse, so finden wir für Aethylalkohol:

$$\frac{(\alpha)_D}{A} = 5,16 \quad \text{und} \quad \frac{B}{(\alpha)_D} = 5,00$$

und für Chloroform:

$$\frac{(\alpha)_D}{A} = 1,78 \quad \text{und} \quad \frac{B}{(\alpha)_D} = 18,21.$$

Versuchen wir nun, nachdem wir diese, wie man sie nennen kann, Coëfficienten der spec. Drehung gefunden haben, mit Hülfe derselben das spec. Drehungsvermögen anderer Stoffe in alkoholischen und Chloroformlösungen zu bestimmen. Für das russische Terpentinöl finden wir auf solche Weise

aus der Lösung im Aethylalkohol (Tab. 2) $A = 5{,}40$ und $B = 137{,}00$, woraus wir durch Multiplication der ersten Grösse mit 5,16 uud Division der zweiten durch 5,00 finden, dass das spec. Drehungsvermögen des Terpentinöles $= 27{,}63^0$ ist.

Bei der Untersuchung dieses Terpentinöles wurde für die bei 152^0—154^0 siedende Portion gefunden $\delta_4^{20} = 0$, 8579 und α_D für 100 Mm. $23{,}93^0$, woraus $(\alpha)_D = 27{,}89$; d. h. die Grösse der spec. Drehung für diese Substanz ist die nämliche, ob sie direct für den homogenen Stoff oder im gelösten Zustande bestimmt wird. Aus der Lösung in Chloroform wurde $A = 30{,}80$ und $B = 999{,}79$ gefunden, woraus $(\alpha)_D = 54{,}86^0 = 27{,}43^0 \times 2$, d. h. doppelt so gross, als für den homogenen Stoff erhalten und aus der alkoholischen Auflösung berechnet wird. Dieser Umstand ist sehr merkwürdig und wiederholt sich, wie wir sehen werden, auch bei anderen Stoffen. Die Ursachen desselben sind bis jetzt nicht erklärt und bleiben so lange Gegenstand weiterer Untersuchungen; augenblicklich kann man diesen Umstand bei Seite lassen, da er das Endresultat nicht im geringsten beeinflusst. Für Coniin wurde bei der Untersuchung der reinen homogenen Substanz gefunden $\delta_4^{20} = 0{,}8648$ und α_D für 100 Mm. $= 12{,}65^0$, woraus $(\alpha)_D = 14{,}62^0$. Aus der alkoholischen Lösung haben wir für diesen Stoff $A = 2{,}65$ und $B = 69{,}80$. Indem wir die oben angeführten Coëfficienten der spec. Drehung für Aethylalkohol anwenden, erhalten wir $(\alpha)_D = 13{,}82^0$, d. h. eine mit der bei der directen Bestimmung gefundenen übereinstimmende Grösse. Aus der Lösung in Chloroform haben wir $A = 16{,}06$ und $B = 522{,}15$, woraus $(\alpha)_D = 28{,}63 = 14{,}31^0 \times 2$. Somit wiederholt sich hier die nämliche Erscheinung der Multiplität der spec. Drehung. Für Nicotin wurde das spec. Drehungsvermögen aus alkoholischen und wässrigen Lösungen bestimmt vermittelst der bei Zuckerstoffen gefundenen Coëfficienten, d. h. 5,6 für A und 4,2 für B.

Es wurde erhalten:

	$(\alpha)_D$
Aus Zuckerlösungen . . .	$107{,}34^0 = 161{,}00^0 \times {}^2/_3$.
Aus wässrigen Lösungen . .	$54{,}15^0 = 162{,}45^0 \times {}^1/_3$.

Im Mittel $(\alpha)_D = 161{,}75$. Landolt fand für reines Nicotin 161,55; also findet, wie ersichtlich, vollkommene Uebereinstimmung statt.

Somit können wir folgenden Satz aufstellen: das spec. Drehungsvermögen optisch activer Stoffe steht in einer bestimmten Beziehung zu den Constanten A und B, namentlich ist:

$$(\alpha)_D = Ax = \frac{B}{y},$$

wo x und y Coëfficienten sind, die nur vom Lösungsmittel, und nicht vom gelösten optisch activen Stoff abhängen, was sich von selbst versteht und vollständig durch den Versuch erwiesen wird. Nehmen wir beispielsweise (Tab. 3) die Lösungen von Campher, russischem Terpentinöl und französischem Terpentinöl[1]) in Propylamin, so finden wir für dieselben folgende Grössen:

Lösungen in Propylamin	C	x	y
Russ. Terpentinöl . . .	27,91	3,55	7,85
Franz. Terpentinöl . .	28,09	3,80	7,41
Campher	27,81	3,73	7,43,

d. h. die Grössen der Coëfficienten x und y für Propylamin verändern sich gar nicht, obgleich in demselben so verschiedenartige optisch active Substanzen aufgelöst waren, wie fester Campher mit $+55{,}4^0$, flüssiges russisches Terpentinöl mit $+27{,}55^0$, endlich selbst französisches Terpentinöl, welches eine den ersten entgegengesetzte, d. h. linke Drehung besitzt $= -30{,}66^0$. Das nämliche finden wir für Mesityloxyd, Nitrobenzol und Chinolin; so haben wir für das erste, für Lösungen in demselben von:

	C	x	y
Russ. Terpentinöl . . .	32,13	1,27	25,89
Franz. Terpentinöl . .	32,92	1,22	26,66
Campher	32,33	1,21	25,89.

Die Zahlenwerthe dieser Coëfficienten habe ich für eine grosse Anzahl verschiedener Stoffe (Tab. 3) bestimmt, indem ich in denselben Campher auflöste und diese Lösungen untersuchte. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist leicht zu controliren, da aus der Formel:

$$(\alpha)_D = Ax = \frac{B}{y}$$

[1]) Zur Untersuchung wurde das käufliche Produkt angewandt, nachdem es durch Stehen mit Aetzkali und Destillation mit Natrium gereinigt war. Für dasselbe wurde $(\alpha)_D$ für 100 Mm. gefunden $= -27{,}00^0$ und $\delta_{20}{}^{20} = 0{,}8804$, woraus $(\alpha)_D = -30{,}60^0$.

hervorgeht, dass $x.y = \frac{B}{A} = C$, d. h. derjenigen für die Lösungen constanten Grösse, welche, wie wir gesehen haben, für dieselben so charakteristisch ist.

Wenn uns somit diese Coëfficienten bekannt sind und wir für irgend einen optisch activen Stoff die Constanten A und B im gegebenen Lösungsmittel bestimmen, so gelangen wir zu der Möglichkeit, dessen spec. Drehungsvermögen zu bestimmen, ohne gezwungen zu sein, dessen zahlreiche Lösungen, deren Dichtigkeit, Concentration etc. zu bestimmen. Es genügt, für eine ganz willkürliche Lösung die Grössen des Drehungswinkels der Polarisationsebene und des Winkels der minimalen Ablenkung zu bestimmen, sodann die Lösung mit einer willkürlichen Menge des Lösungsmittels zu versetzen und aufs Neue die genannten Winkel zu bestimmen. Alsdann besitzen wir alle Daten zur Berechnung der Constanten A und B, vermittelst deren es leicht ist, sobald wir die Coëfficienten der spec. Drehung für das gegebene Lösungsmittel kennen, das spec. Drehungsvermögen selbst zu berechnen.

Oben haben wir gesehen, dass verschiedene Forscher für die sogenannten Zuckerstoffe folgende Grössen (2) bestimmt haben, mit denen wir die nach der neuen Methode gefundenen (1) zusammenstellen wollen.

	1	2	Diff.
Rohrzucker . . .	63,85°	64,16° (Schmitz)	−0,31°
Milchzucker . . .	54,57°	52,53° (Schmöger)	+2,04°
Maltose	136,28°	136,63° (Meissl)	−0,35°
Galaktose	81,92°	86,55° (Meissl)	−4,63°
Dextrose	54,92°	53,36° (Tollens)	+1,56°.

Für Rohrzucker und Maltose sehen wir eine vollkommne Uebereinstimmung, für Milchzucker und Dextrose sind die Zahlen ziemlich nahe und nur für Galaktose erhalten wir eine so grosse Differenz, dass zu deren Erklärung unumgänglich anzunehmen ist, dass entweder bei mir oder bei Meissl ein nicht genügend reines Präparat in den Händen war (da das Trennen der Galaktose vom Milchzucker und der Dextrose sehr schwierig ist), oder aber giebt das gewöhnlich angewandte Verfahren zur Bestimmung des spec. Drehungsvermögens minder genaue Grössen. Die unten angeführten Daten begünstigen die letzte Vermuthung.

Der von mir zur Controle eingeschlagene Weg bestand im Studium des spec. Drehungsvermögens der invertirten Saccharosen $C_{12}H_{22}O_{11}$ und in der Untersuchung der Grössen der spec. Drehung künstlich zusammengestellter Gemenge von Glukosen $C_6H_{12}O_6$. Hierzu wurden vorläufig die Grössen der spec. Drehung der Lävulose, der Raffinose und der Arabinose bestimmt, zu denen wir uns auch zuerst wenden wollen. Alle diese Substanzen wurden zur Untersuchung in vollkommen reinem krystallinischen Zustande genommen und für sie gefunden (s. Tab. 4).

	$(\alpha)_D$
Lävulose	− 94,86°
Arabinose	+106,40°
Raffinose	+118,04°

Indem mir somit die Grössen der spec. Drehung von Dextrose, Lävulose und Galaktose zur Verfügung standen, unternahm ich eine Untersuchung der spec. Drehung des invertirten Rohr- und Milchzuckers, der Maltose und der Raffinose. Die Inversion wurde durch Erwärmen der wässrigen Lösungen dieser Stoffe mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bei 70°—75° in einer verschlossenen (Lintner'schen) Flasche bewirkt. Nach Beendigung des Erwärmens wurde die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat entfernt und in der filtrirten Flüssigkeit wurde das spec. Drehungsvermögen des aufgelösten Stoffes nach dem von mir mehrmals beschriebenen Verfahren bestimmt. Nach der Bestimmung wurde die Lösung wiederum mit Schwefelsäure erwärmt, um die Vollständigkeit der Inversion zu controliren. Nach abermaligem Entfernen der Schwefelsäure durch CO_3Ba wurde die Lösung aufs Neue untersucht. Für die vollständige Inversion der Rohrzucker-, Maltose- und Milchzuckerlösungen genügte schon ein einmaliges Erwärmen derselben mit H_2SO_4, und zwar verlangten hierzu die erste 1 Stunde, die zweite 3 Stunden und die dritte 8 Stunden. Die Raffinose verlangte hingegen ein zweimaliges Erwärmen von 10 Stunden und alsdann nur erhielt ich eine constante Grösse, die sich beim ferneren Erhitzen nicht mehr veränderte.

Auf diese Weise wurden folgende Grössen für das spec. Drehungsvermögen der invertirten Saccharosen gefunden:

	$(\alpha)_D$
Invertirter Rohrzucker . . .	−20,27°
Invertirter Milchzucker . . .	+68,32°
Invertirte Maltose	+54,71°
Invertirte Raffinose	+28,16°

Bekanntlich ist der Rohrzucker ein Produkt der Verbindung von Dextrose und Lävulose, der sich unter Ausscheidung von einem Mol. Wasser bildet. Für Dextrose haben wir $(\alpha)_D = +54{,}92°$ und für Lävulose $-94{,}86°$. Die Summe beider ist gleich $-39{,}94$; dividiren wir sie durch die Zahl der Glukosemoleküle, die sich bei der Inversion bilden, so finden wir, dass die Grösse des spec. Drehungsvermögens des invertirten Rohrzuckers gleich $-19{,}97°$ ist, d. h. vollkommen mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt. Das nämliche haben wir auch für Milchzucker, der invertirt ein Gemenge von einem Molekül Dextrose mit einem Molekül Galaktose giebt. Hier muss die spec. Drehung des invertirten Produktes sein $= \frac{54{,}92° + 81{,}92°}{2} = +68{,}42°$, es wurde gefunden $+68{,}32°$. Für Maltose haben wir im Inversionsprodukt ein Gemenge von zwei Dextrosenmolekülen und muss demnach dessen Drehung $\frac{54{,}92° + 54{,}92°}{2} = +54{,}92°$ sein, während der Versuch die Grösse $54{,}71°$ giebt.

Bei der Raffinose wurden jedoch etwas abweichende Resultate erhalten. Dieselbe wird bekanntlich angesehen als ein Produkt der Verbindung von einem Molekül Dextrose, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Lävulose und müsste demnach das spec. Drehungsvermögen ihrer Inversionsprodukte gleich sein

$$\frac{+54{,}92° + 81{,}92° - 94{,}86°}{3} = +13{,}99°;$$

der Versuch lieferte indes eine zweimal grössere Zahl, nämlich $+28{,}16°$.

Hier treffen wir also augenscheinlich wiederum dieselbe Erscheinung an, auf die ich schon hinwies, als die Rede von Nicotin, Coniin und Terpentinöl war, nämlich dass die durch den Versuch gefundene Grösse der spec. Drehung ein Multiplum der theoretischen darstellt. In der Absicht, theilweise diese Erscheinung zu erklären, unternahm ich eine Reihe von Beobachtungen über das spec. Drehungsvermögen künstlich

zusammengesetzter Mischungen verschiedener Glukosen. Behufs Darstellung solcher wurden die genommenen Substanzen genau in dem Molekulargewicht entsprechenden Mengen abgewogen, und die so erhaltene Lösung gekocht, um die Birotation zu vernichten, worauf sie untersucht wurde. Eine Reihe mit solchen Gemengen angestellter Bestimmungen ergab Folgendes:

Wenn erstens in der Lösung ein Gemenge gleich (d. h. nach einer Richtung) drehender Stoffe vorhanden ist, so ist das spec. Drehungsvermögen des Gemenges genau das Mittel aus den Grössen der spec. Drehung der dieses Gemenge zusammensetzenden Substanzen. So z. B. wurde für ein Gemenge der Molekularquantitäten von Dextrose und Galaktose gefunden $(\alpha)_D = +68{,}60^0$; die Theorie giebt

$$68{,}42^0 = \frac{54{,}92^0 + 81{,}92^0}{2},$$

d. h. wir erhalten eine Grösse, die mit derjenigen, welche für den invertirten Milchzucker gefunden wurde, d. h. $+68{,}32^0$ vollkommen übereinstimmt. Gleichfalls haben wir für ein Gemenge von 1 Mol. Galaktose $C_6H_{12}O_6$ und 1 Mol. Arabinose $C_5H_{10}O_5$ $(\alpha)_D = +94{,}30^0$, und der Theorie nach

$$\frac{81{,}92^0 + 106{,}40^0}{2} = +94{,}16^0.$$

Eine ähnliche Erscheinung sehen wir auch bei aus drei Substanzen bestehenden Gemischen. So gab ein Gemenge von 1 Mol. Dextrose, 1 Mol. Galaktose nnd 1 Mol. Arabinose $(\alpha)_D = +81{,}20^0$; bei der theoretischen Grösse

$$\frac{54{,}92^0 + 81{,}92^0 + 106{,}40^0}{3} = +81{,}08^0.$$

Wenden wir uns darauf zu Gemengen, unter deren Gemengtheilen Lävulose vorhanden ist, d. h. ein Stoff mit einer Drehung, die derjenigen der anderen untersuchten Kohlehydrate entgegengesetzt ist, so finden wir eine andere Erscheinung.

Bei der Untersuchung eines Gemenges molekularer Mengen von Dextrose und Lävulose wurde gefunden $(\alpha)_D = -9{,}85^0$, während der Theorie nach eine zweimal grössere Zahl erhalten werden muss:

$$\frac{+54{,}92^0 - 94{,}86^0}{2} = -19{,}97^0,$$

welche denn auch bei der Untersuchung des invertirten Rohrzuckers gefunden wurde, wo gleichfalls ein Gemenge moleku-

larer Mengen dieser Glukosen erhalten wird. Um diesen Widerspruch zu erklären, wurden von mir solche Mischungen dieser Stoffe untersucht, wo sich auf 1 Mol. des einen 2 Mol. und 3 Mol. des anderen und umgekehrt befanden. Hierbei wurde gefunden:

Versuch:	Theorie:	Versuch:	Theorie:
1 D. + 1 L. =	− 9,85°—19,97°.	1 D. + 1 L. =	− 9,85°—19,97°.
1 D. + 2 L. =	−44,91°—44,91°.	2 D. + 1 L. =	+ 9,68°+ 4,09°.
1 D. + 3 L. =	−57,29°—57,41°.	3 D. + 1 L. =	+17,52°+17,47°.

Hieraus ersieht man, dass beim Vorwalten der Lävulose in dem Gemenge eine normale Grösse des spec. Drehungsvermögens nur in dem Falle erhalten wird, wenn 2 Mol. derselben auf 1 Mol. Dextrose kommen; im entgegengesetzten Fall, d. h. beim Vorwalten der Dextrose wird dasselbe nur in dem Falle, wenn 3 Mol. Dextrose auf 1 Mol. Lävulose fallen, beobachtet. Dort, wo auf 1 Mol. Dextrose 1 Mol. Lävulose fällt, ist die Grösse der spec. Drehung des Gemenges zweimal kleiner, und bei 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. Lävulose zweimal grösser als die berechnete, d. h. wir finden hier vollständig dieselbe Erscheinung, welche wir bei der invertirten Raffinose und anderen Substanzen gesehen haben, nämlich, dass die theoretischen und experimentell gefundenen Grössen der spec. Drehung in multiplen Verhältnissen zu einander stehen.

Nun fragt es sich, von welcher Art ist diese Erscheinung? Ist es eine rein physikalische, oder liegen derselben chemische Ursachen zu Grunde, die etwa darin bestehen können, dass in der Lösung sich besondere, wenig stabile Verbindungen der Gemengtheile bilden?

Auf die Möglichkeit einer solchen Erklärung wies unter Anderem die Beobachtung Berthelot's[1]) hin, dass Dextrose und Lävulose besondere krystallinische Verbindungen bilden, die zwar leicht in ihre Componenten zerfallen, jedoch ganz bestimmte Eigenschaften besitzen. Einige Thatsachen zur Lösung dieser Frage finden wir bei der Untersuchung der Gemische anderer Kohlenhydrate mit der Lävulose.

So haben wir beim Gemenge der Lävulose mit der Galaktose in allen Fällen eine Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen spec. Drehung, nämlich:

[1]) Compt. rend. **103**, 533.

Versuch:	Theorie:	Versuch:	Theorie:
1 G. + 1 L. = − 6,10°	− 6,47°;	1 G. + 1 L. = − 6,10°	− 6,47°.
1 G. + 2 L. = −35,89°	−35,93°;	2 G. + 1 L. = +22,40°	+22,99°.

In einem dreifachen Gemische der Lävulose und der Arabinose haben wir eine ganz gleiche Erscheinung. Die für dasselbe beobachtete Grösse $(\alpha)_D = +31.42°$ stimmt ganz genau mit der berechneten $= \frac{106{,}40° + 81{,}92° - 94{,}86°}{3} = 31{,}15°$ überein. Endlich zeigte ein Gemisch der Lävulose mit einem rechtsdrehenden Stoff von ganz anderer chemischer Natur, dem Seignettesalze $C_4H_4KNaO_6 . 4\,aq.$, klar und deutlich, dass die Erscheinung der multiplen Verhältnisse der Grössen der spec. Drehung nicht einzig und allein durch den Umstand bedingt wird, dass in der Lösung Stoffe mit entgegengesetztem Drehungsvermögen vorhanden sind. Wir haben auch hier eine völlige Uebereinstimmung der für die Mischung gefundenen Grösse der spec. Drehung mit der berechneten; es ist nämlich für die erste $(\alpha)_D = -32{,}32°$ und für die zweite $(\alpha)_D = -32{,}48° = \frac{+30{,}22° - 94{,}86°}{2}$.

Somit hängt augenscheinlich die beschriebene Erscheinung davon ab, dass in der Lösung gleichzeitig Dextrose und Lävulose vorhanden sind. Indem wir in ihr Gemisch noch einen dritten Stoff, die Galaktose einführen, finden wir wirklich wiederum die Erscheinung der Multiplicität der spec. Drehung, nämlich:

Versuch:	Theorie:
½ D. + 1 L. + 1 G. = +11,48°	+5,80°,

d. h. die durch den Versuch gefundene Grösse ist zweimal grösser als die theoretische, was wir der Anschaulichkeit halber so bezeichnen wollen: $V = \frac{1}{2}T$, d. h. die normale Grösse der spec. Drehung wird nur im Gemenge zweier Mol. Dextrose, eines Mol. Galaktose und eines Mol. Lävulose beobachtet, folglich unter ganz denselben Bedingungen, unter welchen sie bei den Gemengen der Dextrose und Lävulose allein beobachtet wurde, wo die normale Grösse der spec. Drehung nur bei 3 Mol. Dextrose und 1 Mol. Lävulose gefunden wird.

Um mich endgültig davon zu überzeugen, dass diese Erscheinung durch die Wechselwirkung zwischen der Dextrose und Lävulose bedingt wird, habe ich Mischungen der letzteren

mit Milchzucker untersucht, in welchem bekanntlich die Gegenwart der für die Dextrose charakteristischen Gruppen angenommen wird. Ich fand, dass auch in diesem Falle die Multiplicität der Grössen der spec. Drehung beobachtet wird. So haben wir:

	Versuch:	Theorie:	
1. L. + 1 Milchzucker =	+14,22°	+ 7,11°	$V = \frac{1}{2}T$.
2. L. + 1 „ =	−13,94°	−26,90°	$V = \frac{1}{2}T$,

d. h. ganz die nämlichen Beziehungen wie bei den Mischungen der Dextrose und Lävulose, wo wir haben:

1 D. + 1 L.	−9,85°	−19,97°	$V = \frac{1}{2}T$.
2 D. + 1 L.	+9,68°	− 4,97°	$V = \frac{1}{2}T$.

Die Aehnlichkeit tritt noch viel schärfer hervor, wenn wir die molekulare Zusammensetzung dieser Mischungen ins Auge fassen. Im ersten Falle, in den Gemischen mit Milchzucker, finden wir:

1. $C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O \cdot H_2O$ (d. h. $C_{12}H_{24}O_{12}$) $V = \frac{1}{2}T$.
2. $(C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6) + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ $V = \frac{1}{2}T$,

und in den Gemischen mit Dextrose sehen wir ganz dieselbe Zusammensetzung, nämlich:

3. $(C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6)$ $V = \frac{1}{2}T$.
4. $(C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6) + C_6H_{12}O_6$ $V = \frac{1}{2}T$.

Die Zusammensetzung des ersten Gemenges entspricht augenscheinlich der Zusammensetzung des vierten, weshalb auch die Beziehung ihrer Grössen der spec. Drehung zu der berechneten dieselbe ist. Gleichfalls stimmt die Zusammensetzung des zweiten Gemenges mit der des dritten überein; man beobachtet für dieselben ein gleiches Verhältniss der Grössen der spec. Drehung.

Somit ist augenscheinlich, dass die Erscheinung der Multiplicität der Grössen der spec. Drehung sich in unmittelbarem Zusammenhange mit der Wechselwirkung der Dextrose und Lävulose befindet. Hierdurch wird für die zukünftige Untersuchung der Frage der Weg angedeutet zur völligen Erklärung dieser Erscheinung, was zweifelsohne zu interessanten Resultaten führen muss. So z. B. wirft sich die Frage auf, ob Nicotin und andere Substanzen, bei denen diese Erscheinung beobachtet wird, homogene Körper sind oder Gemenge von isomeren Stoffen, ähnlich denen der Dextrose und Lävulose, darstellen.

Wenn aber einerseits die Erscheinung der Multiplicität der Grössen des spec. Drehungsvermögens in ausser Zweifel stehender Abhängigkeit von der wechselseitigen Einwirkung der Substanzen, welche das Gemenge bilden, steht, so ist anderseits diese Erscheinung in keinem Fall durch diese Ursache allein bedingt. Daran muss noch ein anderer Factor Theil nehmen, was mit Klarheit aus solchen Fällen z. B. hervorgeht, wie invertirter Rohrzucker und invertirte Raffinose, wo wir im ersten Falle eine zwar der berechneten gleiche Grösse der spec. Drehung haben, jedoch dieselbe zweimal geringer als für das Gemenge von 1 Thl. Dextrose und 1 Thl. Lävulose ist; im zweiten Falle erscheint sie zweimal grösser als die berechnete und bildet nur $^2/_3$ der für ein Gemisch von 1 Mol. Dextrose mit 1 Mol. Lävulose und 1 Mol. Galaktose beobachteten.

Möglicher Weise liegt diesen Erscheinungen die Ursache zu Grunde, welche die Erscheinung der Birotation bedingt, nur bewirkt sie im gegebenen Falle keinen schnell verschwindenden, sondern einen fortwährenden Effect. Der Erklärung dieser Fragen werden meine ferneren Beobachtungen gewidmet sein, während vor der Hand Folgendes gesagt werden kann:

1. Die nach dem früheren Verfahren bestimmten Grössen der spec. Drehung der Zuckerstoffe sind ungenau.

2. Das spec. Drehungsvermögen eines Gemenges von in molekularen Mengen genommenen Substanzen ist das Mittel der Grössen der spec. Drehung der Gemengtheile.

3. Die Erscheinung der Multiplicität der Grössen der spec. Drehung hängt in einigen Fällen von der Einwirkung der das Gemenge bildenden Stoffe auf einander ab.

Somit können wir behaupten, dass das neue Verfahren der Bestimmung der spec. Drehung genauere Grössen des letzteren ergiebt und hierdurch einen tieferen Einblick in diese Erscheinung erlaubt. Als gutes Beispiel hierzu kann die Untersuchung der Weinsteinsäure und ihrer Salze dienen (Tab. 5).

Das spec. Drehungsvermögen der Weinsteinsäure selbst ist:

$$C_4H_6O_6 = +12{,}46°.$$

Indessen ist die Grösse der spec. Drehung der sauren weinsteinsauren Salze gerade doppelt so gross, d. h. bei der Substitution des Wasserstoffs durch ein Metall findet eine be-

stimmte Veränderung der spec. Drehung statt, welche von der Natur des substituirten Radicals unabhängig ist, sei es ein einfaches, wie Na, Li, K, oder zusammengesetztes, wie (NH_4), $(NH_2C_2H_5)$, $(NH(C_4H_9)_2)$ u. s. w. Im Mittel ist die Grösse der spec. Drehung eines sauren Salzes der Weinsteinsäure:

$$C_4H_5(R)O_6 = +24{,}48°.$$

Für die neutralen Salze haben wir die nämliche Erscheinung: bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms erfolgt aufs Neue eine bestimmte Vergrösserung des spec. Drehungsvermögens der Säure, gleichfalls unabhängig von der Natur des substituirenden Radicals, da die Salze von Na_2, K_2, Li_2, $(NH_4)_2$, die gemischten Salze von KNa, KLi, NH_4Na und die Aminsalze: $C_2H_5NH_2$ und $C_3H_7NH_2$ alle eine und dieselbe Grösse der spec. Drehung gaben, welche im Mittel

$$C_4H_4(R)_2O_6 = +30{,}44°$$ ist.

Somit erfolgt bei der Substitution eines Wasserstoffatoms in der Weinsteinsäure eine Vergrösserung der spec. Drehung derselben um 12°, und bei der Substitution des zweiten Atoms eine abermalige Vergrösserung um 6°, d. h. eine um die Hälfte geringere als im ersten Falle.

Somit ist das Gesetz, welches die spec. Drehung der Säure und ihrer Salze verbindet, sehr einfach: die spec. Drehung aller sauren Salze ist die nämliche und stellt ein Multiplum der spec. Drehung der Säure selbst dar; desgleichen ist das spec. Drehungsvermögen aller neutralen Salze gleich und stellt gleichfalls eine multiple Grösse der vorhergehenden Grössen dar.

Wenden wir uns zu einer eingehenderen Betrachtung der für die Salze der Weinsteinsäure mit organischen Basen erhaltenen experimentellen Daten, da sich hierbei eine sehr interessante Erscheinung der Dissociation derselben in wässriger Lösung darbietet. Diese Salze wurden so dargestellt, dass die reine Base in absolutem Alkohol aufgelöst und mit einer solchen Lösung die gleichfalls alkoholische Lösung der Weinsteinsäure neutralisirt wurde, bis die Reaction schwach alkalisch wurde. Die erhaltene Auflösung des Salzes wurde mit Aether gefällt, wobei das Salz sich in vollkommen reinem, krystallinischem Zustande abschied. Mit Aether gewaschen, wurde es in Wasser, resp. Alkohol aufgelöst, und die erhaltene Lösung untersucht. Es ergab sich Folgendes:

Die Anilin-, Ortho- und Paratoluidin- und Chinolinsalze sind in Alkohol ganz unlöslich. Bei der Untersuchung ihrer wässrigen Lösungen wurde für dieselben ein und dieselbe Grösse der spec. Drehung gefunden, welche der spec. Drehung der Säure selbst gleich ist, nämlich im Mittel = 12,58°. Bei der Untersuchung der wässrigen Lösungen der Salze von Aethylamin und Propylamin wurde ein zweimal grösserer Werth erhalten, im Mittel = 24,64°. Wässrige Lösungen der Salze von Amylamin, Diisobutylamin, Diamylamin und Triäthylamin ergaben dasselbe Resultat, wie die Salze der aromatischen Verbindungen, d. h. die Grösse der spec. Drehung wurde für alle gleich gefunden, und ist dieselbe der Drehung der Säure selbst gleich, im Mittel = 12,38°. Anders verhielt sich die Sache mit dem Salze des Isobutylamins, für welches das spec. Drehungsvermögen in wässriger Lösung = 18,16° gefunden wurde. Kurz, es ergiebt sich Folgendes: die Salze der energischeren Basen, des Aethylamins und Propylamins, haben in wässriger Lösung dieselbe spec. Drehung, wie die sauren, metallischen Salze; die Salze der schwächeren Basen, des Amylamins, Diisobutylamins, Diamylamins, Triäthylamins, Anilins, der Toluidine und des Chinolins, haben hingegen eine der Säure gleiche spec. Drehung; die spec. Drehung des Isobutylaminsalzes endlich stellt eine Grösse dar, die das genaue Mittel aus dem spec. Drehungsvermögen der Säure und deren saurem Salze ist. Dieser Umstand giebt denn nun auch den Schlüssel zur Erklärung aller angeführten Daten. Augenscheinlich befinden sich in den wässrigen Lösungen der Aethylamin- und Propylaminsalze die sauren Salze dieser Basen und haben die mittelst Aether aus alkoholischer Auflösung abgeschiedenen neutralen Salze bei der Auflösung in Wasser eine Zerlegung in das optisch active saure Salz und die Base erlitten:

$$C_4H_6O_6(R'NH_2)_2 = C_4H_6O_6(R'NH_2) + R'.NH_2.$$

Für die Anilin-, Amylamin- und andere Salze ist diese Zersetzung vollständig und haben wir folglich in deren wässrigen Auflösungen eine vollständige Dissociation:

$$C_4H_6O_6(R'NH_2)_2 = C_4H_6O_6 + 2(R'.NH_2).$$

Für Isobutylamin bleibt die Zerlegung auf der Hälfte stehen, d. h. die Zusammensetzung seiner Salzlösung ist:

$$2\,C_4H_6O_6(R'NH_2)_2 = C_4H_6O_6(R'NH_2) + C_4H_6O_6 + R'.NH_2,$$

da seine spec. Drehung = 18,16°, d. h. dem Mittel aus der Drehung der sauren Salze = 24,48° und der Säure = 12,26°.

Alle diese Folgerungen finden in der Untersuchung der alkoholischen Lösungen ihre vollständige Bestätigung. Hierbei erhalten wir für die Aethylamin-, Propylamin- und Isobutylaminsalze die nämlichen Grössen der spec. Drehung, wie auch für die neutralen metallischen Salze der Weinsteinsäure, d. h. im Mittel 30,65°. Durch Alkohol werden sie folglich nicht zersetzt. Die Zersetzung beginnt mit dem Salze des Amylamins, für welche die spec. Drehung = 24,26° gefunden wurde, d. h. hier haben wir in Lösung schon nicht das neutrale Salz, sondern das saure; das nämliche erhalten wir für das Diisobutylamin. Beim Diamylamin und Triäthylamin geht die Zersetzung noch weiter, und zersetzt sich die Hälfte des in der Lösung befindlichen Salzes in saures Salz und freie Säure, da ihre spec. Drehung = 18,37° und 18,86° gefunden worden ist.

Im Allgemeinen haben wir also Folgendes: die Salze organischer Basen der Weinsteinsäure besitzen dasselbe Drehungsvermögen wie die Metallsalze, doch erleiden sie, als minder stabile Verbindungen, in der Auflösung eine Dissociation, wobei sie in freie Base und saures Salz, resp. Säure zerfallen. Die Zersetzung hängt erstens von der Natur des Lösungsmittels ab, und zweitens geschieht sie desto leichter, je complicirter das den Wasserstoff substituirende Radical ist. So haben wir für wässrige und alkoholische Lösungen folgende Reihe:

Wässrige Lösungen:	Alkoholische Lösungen:
$(\alpha)_D = 24°$ Aethylaminsalz, Propylaminsalz	$(\alpha)_D = 30°$ Aethylaminsalz, Propylaminsalz, Isobutylamin.
$(\alpha)_D = 18°$ Isobutylaminsalz	
$(\alpha)_D = 12°$ Isoamylaminsalz, Diisobutylaminsalz, Diamylaminsalz, Anilinsalz, Orthotoluidinsalz, Paratoluidinsalz, Chinolinsalz	$(\alpha)_D = 24°$ Isoamylaminsalz, Diisobutylaminsalz
	$(\alpha)_D = 18°$ Diamylaminsalz, Triäthylaminsalz

D. h. die Salze werden durch Alkohol minder energisch als durch Wasser zersetzt. Dieser Umstand gestattet die Möglichkeit, den ganzen Hergang der Dissociation derselben bei der Auflösung zu verfolgen, indem man zur Auflösung Alkohol nimmt und allmählich mit Wasser versetzt.

Tabelle I.

		p	d^{20}_4	$p \times d$	φ	Diff.	d	Diff.	A	B	n_D	$\frac{N-1}{D}$	$\frac{n-1}{D}$	α_D
Rohrzucker . .	1.	50,51	1,24097	63,99	31,01°	—	85,15°	—	—	268,36	1,42433	0,39193	0.3484	66°
		—	—	—	—	0,40°	—	4,35°	10,87	—	—	—	—	—
	2.	49,71	1,22905	61,09	30,61°	—	80,80°	—	—	268,15	1,41946	0,34128	0,3490	66°
		—	—	—	—	0,80°	—	8,89°	11,11	—	—	—	—	—
	3.	44,91	1,20184	53,97	29,81°	—	71,91°	—	—	267,92	1,40932	0,34058	0,3490	66°
		—	—	—	—	0,68°	—	8,05°	11,84	—	—	—	—	—
	4.	40,72	1,17995	48,04	29,13°	—	63,86°	—	—	268,22	1,40124	0,33954	0,3487	66°
		—	—		—	0,60°	—	7,03°	11,71	—	—	—	—	—
	5.	36,80	1,16079	42,71	28,53°	—	56,83°	—	—	268,41	1,39363	0,33910	0,3485	66°
		—	—	—	—	0,34°	—	3,92°	11,53	—	—	—	—	—
	6.	34,60	1,14984	39,78	28,19°	—	52,91°	—	—	268,45	1,38962	0,33884	0,3487	66°
		—	—	—	—	0,58°	—	6,61°	11,39	—	—	—	—	—
	7.	30,64	1,13028	34,62	27,61°	—	46,30°	—	—	268,45	1,38240	0,33832	0,3490	66°
		—	—	—	—	0,67°	—	7,90°	11,79	—	—	—	—	—
	8.	25,95	1,10818	28,75	26,94°	—	38,40°	—	—	268,71	1,37392	0,33741	0,3483	66°
		—	—	—	—	0,78°	—	8,24°	10,56	—	—	—	—	—
	9.	20,85	1,08601	22,64	26,16°	—	30,16°	—	—	268,04	1,36612	0,33712	0,3505	66°
		—	—	—	—	0,81°	—	8,85°	10,92	—	—	—	—	—
	10.	14,97	1,06300	15,91	25,35°	—	21,31°	—	—	267,68	1,35656	0,33542	0,3458	66°
		—	—	—	—	0,60°	—	7,34°	12,23	—	—	—	—	—
	11.	10,01	1,03900	10,40	24,75°	—	13,97°	—	—	268,18	1,34796	0,33489	0,3465	67°
	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	11,40	268,23	—	—	0,3484	—
Milchzucker	1.	21,97	1,08767	23,89	28,20°	—	25,23°	—	—	229,69	1,36684	0,33727	0,3503	52°

	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	11,40	268,23	—	—	0,3484	—	
Milchzucker . .	1.	21,97	1,08767	23,89	28,20°	—	25,23°	—	—	229,69	1,36684	0,33727	0,3503	52°	
		—	—	—	—	1,42°	—	13,67°	9,92	—	—	—	—	—	
	2.	10,44	1,03933	10,85	24,78°	—	11,56°	—	—	229,59	1,34837	0,33518	0,3487	53°	
		—	—	—	—	0,59°	—	5,84°	8,89	—	—	—	—	—	
	3.	5,31	1,01880	5,41	24,19°	—	5,70°	—	—	229,66	1,34073	0,33444	0,3495	52°	
		—	—	—	—	0,31°	—	3,00°	9,69	—	—	—	—	—	
	4.	2,52	1,00830	2,54	23,88°	—	2,70°	—	—	229,65	1,33675	0,33397	0,3484	53°	
	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	9,73	229,63	—	—	0,3492	—	
Maltose	1.	28,25	1,12200	31,7	27,17°	—	87,17°	—	—	573,06	1,37902	0,33780	0,3489	137°	
		—	—	—	—	0,54°	—	37,37°	24,26	—	—	—	—	—	
	2.	16,98	1,07200	18,07	25,63°	—	49,80°	—	—	573,00	1,35930	0,33517	0,3429	137°	
		—	—	—	—	1,10°	—	26,80°	24,36	—	—	—	—	—	
	3.	8,11	1,03200	8,37	24,53°	—	23,00°	—	—	573,07	1,34521	0,33450	0,3447	137°	
	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	24,31	573,04	—	—	0,3455	—	
Galaktose . . .	1.	29,31	1,12300	32,91	27,26°	—	53,58°	—	—	344,41	1,38008	0,33845	0,3500	81°	
		—	—	—	—	1,25°	—	18,25°	14,60	—	—	—	—	—	
	2.	20,09	1,08262	21,79	26,01°	—	35,33°	—	—	344,41	1,36421	0,33650	0,3481	81°	
		—	—	—	—	1,29°	—	19,13°	14,80	—	—	—	—	—	
	3.	9,72	1,03786	10,08	24,72°	—	16,20°	—	—	344,71	1,34760	0,33492	0,3472	80°	
		—	—	—	—	0,54°	—	7,80°	14,44	—	—	—	—	—	
	4.	5,14	1,01861	5,24	24,18°	—	8,40°	—	—	344,62	1,34067	0,33441	0,3494	80°	
	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	14,61	344,54	—	—	0,3487	—	
Dextrose . . .	1.	32,35	1,13586	36,74	27,62°	—	39,20°	—	—	231,19	1,38459	0,33855	0,3490	53°	
		—	—	—	—	2,19°	—	21,20°	9,68	—	—	—	—	—	
	2.	15,85	1,06143	16,83	25,43°	—	18,00°	—	—	230,95	1,35679	0,33609	0,3493	53°	
		—	—	—	—	0,68°	—	6,78°	9,98	—	—	—	—	—	
	3.	10,09	1,03806	10,47	24,75°	—	11,21°	—	—	231,09	1,34796	0,33520	0,3471	53°	
		—	—	—	—	0,57°	—	5,55°	9,73	—	—	—	—	—	
	4.	5,19	1,01880	5,29	24,18°	—	5,66°	—	—	231,06	1,34069	0,33435	0,3481	53°	
	Mittel	—	—	—	—	—	—	—	9,79	231,07	—	—	0,3484	—	

Tabelle II.

		α	Differenz	φ	Differenz	A	B	$\frac{B}{A}$	$(\alpha)_D$
Campher-Alkohol . .	1.	38,95°	—	29,44°	—	—	—	—	
		—	14,28°	—	1,33°	10,73	276,95	25,81	
	2.	24,67°	—	28,11°	—	—	—	—	
Campher-Chloroform .	1.	28,21°	—	33,33°	—	—	—	—	
		—	12,76°	—	0,41°	31,12	1009,00	32,42	
	2.	15,45°	—	32,92°	—	—	—	—	
Russ. Terpentinöl-Alkohol	1.	23,70°	—	29,76°	—	—	—	—	
		—	5,54°	—	1,10°	5,40	137,00	25,37	27,63° = 27,63° × 1.
	2.	17,76°	—	28,66°	—	—	—	—	
Russ. Terpentinöl-Chlorof.	1.	25,54°	—	33,29°	—	—	—	—	
		—	9,55°	—	0,31°	30,80	999,79	32,46	54,86° = 27,43° × 2.
	2.	15,99°	—	32,98°	—	—	—	—	
Coniin-Alkohol . . .	1.	10,50°	—	30,30°	—	—	—	—	
		—	4,38°	—	1,65°	2,65	69,80	26,34	13,82° = 13,82° × 1.
	2.	6,12°	—	28,65°	—	—	—	—	
Coniin-Chloroform . .	1.	9,43°	—	33,10°	—	—	—	—	
		—	2,73°	—	0,17°	16,06	522,15	32,51	28,63° = 14,31° × 2.
	2.	6,70°	—	32,93°	—	—	—	—	

Nicotin-Wasser . . .	1.	47,40°	—	28,48°	—	—	—	—	
		—	25,90°	—	2,68°	9,66	227,72	23,56	54,15° = 162,45° × 1/3.
	2.	21,50°	—	25,80°	—	—	—	—	
Nicotin-Alkohol . . .	1.	79,80°	—	29,72°	—	—	—	—	
		—	31,58°	—	1,52°	20,77	537,50	25,87	107,34° = 161,00° × 2/3.
	2.	48,22°	—	28,20°	—	—	—	—	
Brucin-Alkohol . . .	1.	7,33°	—	26,49°	—	—	—	—	
		—	2,83°	—	0,26°	10,88	280,88	25,81	56,17° = 112,34° × 1/2.
	2.	4,50°	—	26,23°	—	—	—	—	
Menthol-Alkohol . . .	1.	29,17°	—	28,48°	—	—	—	—	
		—	9,87°	—	0,93°	10,61	273,00	25,73	54,66° = 54,66° × 1.
	2.	19,30°	—	27,55°	—	—	—	—	
Menthol-Chloroform . .	1.	38,00°	—	33,08°	—	—	—	—	
		—	12,90°	—	0,21°	61,43	1994,10	32,46	109,42° = 54,71° × 2.
	2.	25,10°	—	32,87°	—	—	—	—	
Brechweinstein-Wasser	1.	17,57°	—	24,16°	—	—	—	—	
		—	4,92°	—	0,16°	30,75	725,35	23,58	172,50° = 172,50° × 1.
	2.	12,65°	—	24,00°	—	—	—	—	
Chinasäure-Wasser . .	1.	16,36°	—	25,80°	—	—	—	—	
		—	3,48°	—	0,47°	7,80	184,88	23,70	43,84° = 43,84° × 1.
	2.	12,88°	—	25,33°	—	—	—	—	

Tabelle III.

		α	Differ.	φ	Differ.	A	B	C	y
Methylalkohol	CH_4O	25,20°	—	26,68°	—	—	—	—	—
		—	11,00°	—	1,50°	7,33	170,37	23,24	3,07
		14,20°	—	25,18°	—	—	—	—	—
Aethylalkohol	C_2H_6O	38,95°	—	29,44°	—	—	—	—	—
		—	14,28°	—	1,33°	10,73	276,95	25,81	5,00
		24,67°	—	28,11°	—	—	—	—	—
Norm. Propylalkohol	C_3H_8O	14,52°	—	28,80°	—	—	—	—	—
		—	4,20°	—	0,34°	12,35	341,16	27,62	6,16
		10,32°	—	—	28,46°	—	—	—	—
Isopropylalkohol	C_3H_8O	15,26°	—	28,36°	—	—	—	—	—
		—	6,76°	—	0,54°	12,48	338,67	27,13	6,11
		8,52°	—	27,82°	—	—	—	—	—
Norm. Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	17,34°	—	29,93°	—	—	—	—	—
		—	4,82°	—	0,33°	14,60	419,64	28,74	7,57
		12,52°	—	29,60°	—	—	—	—	—
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	15,92°	—	29,56°	—	—	—	—	—
		—	6,62°	—	0,45°	14,71	418,90	28,48	7,56
		9,30°	—	29,11°	—	—	—	—	—
Secund. Butylakohol	$C_4H_{10}O$	19,02°	—	29,64°	—	—	—	—	—
		—	7,70°	—	0,50°	15,36	436,27	28,40	7,87
		11,32°	—	29,14°	—	—	—	—	—
Tert. Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	21,20°	—	29,30°	—	—	—	—	—
		—	7,34°	—	0,48°	15,29	426,79	27,91	7,70
		13,86°	—	28,82°	—	—	—	—	—
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	20,00°	—	30,62°	—	—	—	—	—
		—	6,68°	—	0,34°	19,65	581,68	29,56	10,50
		13,32°	—	30,28°	—	—	—	—	—
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	25,12°	—	30,68°	—	—	—	—	—
		—	6,00°	—	0,31°	19,35	568,53	29,38	10,26
		19,12°	—	30,37°	—	—	—	—	—
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	22,60°	—	30,46°	—	—	—	—	—

	—	—	9,20°	—	0,54°	17,03	496,13	29,13	8,95
	—	13,40°	—	29,92°	—	—	—	—	—
Propionaldehyd	C_3H_6O	43,26°	—	29,77°	—	—	—	—	—
		—	31,60°	—	2,69°	11,75	306,53	29,09	5,53
		11,66°	—	27,08°	—	—	—	—	—
		25,76°	—	28,68°	—	—	—	—	—
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	—	10,00°	—	0,62°	16,12	436,28	27,06	7,87
		15,76°	—	28,06°	—	—	—	—	—
		18,60°	—	27,15°	—	—	—	—	—
Aceton	C_3H_6O	—	7,84°	—	0,71°	11,04	281,13	25,46	5,07
		10,76°	—	26,44°	—	—	—	—	—
		26,56°	—	29,82°	—	—	—	—	—
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	—	10,00°	—	0,59°	17,00	480,35	28,25	8,67
		16,56°	—	29,23°	—	—	—	—	—
		22,53°	—	29,63°	—	—	—	—	—
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	—	7,73°	—	0,45°	17,17	486,22	28,31	8,77
		14,80°	—	29,18°	—	—	—	—	—
		20,00°	—	29,20°	—	—	—	—	—
Norm. Propylchlorid	C_3H_7Cl	—	12,60°	—	0,87°	14,48	402,81	27,82	7,27
		7,40°	—	28,33°	—	—	—	—	—
		14,30°	—	29,41°	—	—	—	—	—
Norm. Butylchlorid	C_4H_9Cl	—	4,30°	—	0,25°	17,20	491,55	28,55	8,87
		10,00°	—	29,16°	—	—	—	—	—
		24,50°	—	31,80°	—	—	—	—	—
Isopropylbromid	C_3H_7Br	—	7,98°	—	0,33°	24,18	777,42	30,79	13,43
		16,52°	—	31,47°	—	—	—	—	—
		14,14°	—	31,78°	—	—	—	—	—
Isobutylbromid	C_4H_9Br	—	4,07°	—	0,15°	26,71	834,73	31,25	15,06
		10,07°	—	31,63°	—	—	—	—	—
		17,90°	—	27,27°	—	—	—	—	—
Ameisensäureäthyläther	$C_3H_6O_2$	—	5,06°	—	0,47°	10,71	275,52	25,60	4,97
		12,84°	—	26,80°	—	—	—	—	—
		19,00°	—	28,07°	—	—	—	—	—
		—	9,80°	—	0,77°	12,72	338,05	26,57	6,10
Essigsäureäthyläther	$C_4H_8O_2$	9,20°	—	27,30°	—	—	—	—	—

		α	Differ.	φ	Differ.	A	B	C	y
Propionsäuremethyläther	$C_4H_8O_2$	16,40°	—	28,28°	—	—	—	—	—
		—	4,58°	—	0,36°	12,72	343,32	26,91	6,17
		11,82°	—	27,92°	—	—	—	—	—
Propionsäureäthyläther	$C_5H_{10}O_2$	32,00°	—	29,70°	—	—	—	—	—
		—	7,30°	—	0,50°	14,60	401,62	27,64	7,22
		24,70°	—	29,20°	—	—	—	—	—
Essigsäurepropyläther	$C_5H_{10}O_2$	17,82°	—	28,81°	—	—	—	—	—
		—	4,82°	—	0,34°	14,17	390,41	27,55	7,02
		13,00°	—	28,47°	—	—	—	—	—
Buttersäuremethyläther	$C_5H_{10}O_2$	20,00°	—	29,06°	—	—	—	—	—
		—	3,67°	—	0,25°	14,11	390,10	27,64	7,01
		16,33°	—	28,81°	—	—	—	—	—
Isobuttersäuremethyläther	$C_5H_{10}O_2$	18,86°	—	28,81°	—	—	—	—	—
		—	4,40°	—	0,31°	14,19	389,95	27,50	7,01
		14,46°	—	28,50°	—	—	—	—	—
Essigsäureisobutyläther	$C_6H_{12}O_2$	12,80°	—	28,86°	—	—	—	—	—
		—	4,50°	—	0,28°	16,07	450,98	28,07	8,14
		8,30°	—	28,58°	—	—	—	—	—
Buttersäureäthyläther	$C_6H_{12}O_2$	18,40°	—	29,24°	—	—	—	—	—
		—	7,74°	—	0,48°	16,30	458,12	28,10	8,24
		10,66°	—	28,76°	—	—	—	—	—
Propionsäurepropyläther	$C_6H_{12}O_2$	18,00°	—	29,32°	—	—	—	—	—
		—	5,04°	—	0,30°	16,80	474,57	28,24	8,52
		12,96°	—	29,02°	—	—	—	—	—
Chlorameisensäuremethyläther . .	$C_2H_3ClO_2$	26,76°	—	29,50°	—	—	—	—	—
		—	12,00°	—	0,86°	14,30	395,09	27,62	7,13
		14,76°	—	28,64°	—	—	—	—	—
Chlorameisensäureäthyläther . . .	$C_3H_5ClO_2$	17,00°	—	29,57°	—	—	—	—	—
		—	6,90°	—	0,43°	16,04	457,30	28,51	8,25
		10,10°	—	29,14°	—	—	—	—	—
Chloressigsäureäthyläther	$C_4H_7ClO_2$	11,20°	—	30,09°	—	—	—	—	—
		—	1,20°	—	0,07°	17,14	514,54	29,43	9,28
		10,00°	—	30,02°	—	—	—	—	—

Chloressigsäureäthyläther	$C_4H_7ClO_2$	— 10,00°	1,20°	— 30,02°	0,07°	17,14	514,54	29,43	9,28
Chlorpropionsäureäthyläther . . .	$C_5H_9ClO_2$	24,56° — 19,42°	— 5,14° —	31,46° — 31,20°	— 0,26°	— 19,77	— 597,40	— 30,21	— 10,86
Kohlensäuremethyläther	$C_3H_6O_3$	14,50° — 10,40°	— 4,10° —	27,55° — 27,08°	— 0,47°	— 8,22	— 226,08	— 25,92	— 4,08
Kohlensäureäthyläther	$C_5H_{10}O_3$	22,54° — 12,40°	— 10,14° —	29,19° — 28,46°	— 0,73°	— 13,72	— 378,06	— 27,55	— 6,86
Milchsäureäthyläther	$C_5H_{10}O_3$	23,60° — 16,81°	— 6,79° —	30,81° — 20,46°	— 0,35°	— 19,40	— 574,11	— 29,62	— 10,36
Oxalsäureäthyläther	$C_6H_{10}O_4$	30,46° — 18,78°	— 11,68° —	31,08° — 30,51°	— 0,57°	— 20,50	— 606,68	— 29,59	— 10,95
Malonsäureäthyläther	$C_7H_{12}O_4$	25,62° — 16,62°	— 9,00° —	31,10° — 30,70°	— 0,40°	— 22,50	— 674,13	— 29,96	— 12,16
Bernsteinsäureäthyläther	$C_8H_{14}O_4$	32,66° — 23,70°	— 8,96° —	31,68° — 31,32°	— 0,36°	— 24,90	— 756,16	— 30,36	— 13,65
Orthoameisensäureäthyläther . . .	$C_7H_{16}O_3$	12,60° — 8,13°	— 4,47° —	28,90° — 28,55°	— 0,35°	— 12,80	— 357,32	— 27,91	— 6,45
Methylal	$C_3H_8O_2$	17,88° — 13,48°	— 4,40° —	26,85° — 26,38°	— 0,47°	— 9,38	— 233,96	— 24,94	— 4,22
Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	12,92° — 8,86°	— 4,06° —	27,24° — 26,90°	— 0,34°	— 11,66	— 304,70	— 26,13	— 5,50
Diäthylacetal	$C_6H_{14}O_2$	24,84° — 13,78°	— 11,06° —	29,15° — 28,45°	— 0,70°	— 15,80	— 460,57	— 29,15	— 8,31
Ameisensäure	CH_2O_2	9,00° — 6,05°	— 2,95° —	27,76° — 27,35°	— 0,41°	— 7,20	— 190,77	— 26,49	— 3,44

		α	Differ.	φ	Differ.	A	B	C	y
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	15,13°	—	28,07°	—	—	—	—	—
		—	5,48°	—	0,49°	11,18	298,69	26,71	5,38
		9,65°	—	27,58°	—	—	—	—	—
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	28,00°	—	29,73°	—	—	—	—	—
		—	19,20°	—	1,55°	12,38	340,06	27,46	6,13
		8,80°	—	28,18°	—	—	—	—	—
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	19,56°	—	29,52°	—	—	—	—	—
		—	6,63°	—	0,45°	14,73	415,27	28,17	7,49
		12,93°	—	29,07°	—	—	—	—	—
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	20,26°	—	30,02°	—	—	—	—	—
		—	4,86°	—	0,30°	16,20	466,06	28,76	8,47
		15,40°	—	29,72°	—	—	—	—	—
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	31,00°	—	28,13°	—	—	—	—	—
		—	18,10°	—	1,81°	10,00	250,30	25,03	4,51
		12,90°	—	26,32°	—	—	—	—	—
Allylalkohol	C_3H_6O	21,62°	—	31,11°	—	—	—	—	—
		—	10,28°	—	0,57°	18,03	539,29	29,90	9,73
		11,34°	—	30,54°	—	—	—	—	—
Allylchlorid	C_3H_5Cl	28,00°	—	31,63°	—	—	—	—	—
		—	11,38°	—	0,60°	18,96	571,70	30,15	10,32
		16,32°	—	31,03°	—	—	—	—	—
Benzol	C_6H_6	20,72°	—	36,48°	—	—	—	—	—
		—	8,72°	—	0,32°	27,25	1014,80	37,23	18,31
		12,00°	—	36,80°	—	—	—	—	—
Anisol	C_7H_8O	21,67°	—	37,50°	—	—	—	—	—
		—	9,87°	—	0,47°	21,00	809,17	38,56	14,60
		11,80°	—	37,97°	—	—	—	—	—
Phenetol	$C_8H_{10}O$	18,06°	—	37,12°	—	—	—	—	—
		—	8,00°	—	0,34°	23,53	891,49	37,87	16,09
		10,06°	—	37,46°	—	—	—	—	—
Phenol (in russ. Terpentinöl gelöst)	C_6H_6O	44,00°	—	34,96°	—	—	—	—	—
		—	1,68°	—	0,30°	5,60	239,77	42,81	8,70
		42,32°	—	35,26°	—	—	—	—	—
		41,07°	—	35,37°	—	—	—	—	—

Phenol (in russ. Terpentinöl gelöst)	C_6H_6O	— 42,32°	1,68°	— 35,26°	0,30°	5,60	239,77	42,81	8,70
Orthokresol (in russ. Terpentinöl gel.)	C_7H_8O	41,07° — 38,42°	— 2,65°	35,31° — 35,76°	— 0,39°	— 6,80	— 281,58	— 41,41	— 10,22
Parakresol (in russ. Terpentinöl gel.)	C_7H_8O	43,00° — 40,40°	— 2,60°	35,05° — 35,42°	— 0,37°	— 7,02	— 289,05	— 41,17	— 10,48
Nitrobenzol (in russ. Terpentinöl gel.)	$C_6H_5NO_2$	35,90° — 29,12°	— 6,78°	36,46° — 37,60°	— 1,14°	— 5,94	— 252,46	— 42,50	— 9,16
Dasselbe (in franz. Terpentinöl gel.)	„	38,52° — 32,10°	— 6,42°	37,02° — 37,94°	— 0,92°	— 6,97	— 296,54	— 42,54	— 9,67
Chinolin (in russ. Terpentinöl gel.)	C_9H_7N	32,54° — 25,26°	— 7,28°	38,96° — 41,36°	— 2,40°	— 3,03	— 150,58	— 49,69	— 5,46
Dasselbe (in franz. Terpentin gel.)	„	39,52° — 30,34°	— 9,18°	38,63° — 41,09°	— 2,46°	— 3,73	— 183,60	— 49,22	— 5,98
Propylamin (in russ. Terpentinöl gel.)	C_3H_9N	37,10° — 30,12°	— 6,98°	32,70° — 31,80°	— 0,90°	— 7,75	— 216,33	— 27,91	— 7,85
Dasselbe (in franz. Terpentinöl gel.)	„	43,00° — 35,82°	— 7,18°	33,53° — 32,64°	— 0,89°	— 8,06	— 267,25	— 28,09	— 7,41
Dasselbe (in Campher gelöst) . .	„	36,60° — 28,00°	— 8,60°	30,28° — 29,70°	— 0,58°	— 14,82	— 412,15	— 27,81	— 7,43
Mesityloxyd (in russ. Terpentinöl gel.)	$C_6H_{10}O$	37,20° — 28,54°	— 8,66°	38,81° — 33,42°	— 0,39°	— 22,20	— 713,38	— 32,13	— 25,89
Dasselbe (in franz. Terpentinöl gel.)	„	37,46° — 28,40°	— 9,06°	34,02° — 33,66°	— 0,36°	— 25,13	— 817,43	— 32,92	— 26,66
Dasselbe (in Campher gelöst) . .	„	23,20° — 16,10°	— 7,10°	32,86° — 32,70°	— 0,16°	— 44,37	— 1434,74	— 32,33	— 25,89
Phoron (in russ. Terpentinöl gel.) .	$C_9H_{14}O$	34,12° — 25,22°	— 8,90°	34,89° — 35,29°	— 0,40°	— 22,25	— 810,42	— 36,42	— 29,41

Tabelle IV.

			α	Differ.	φ	Differ.	A	B	C	$(\alpha)_D$
Weinsäure (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6$	1,840°	—	24,26°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,704°	—	0,36°	2,23	52,25	23,43	12,46°
	2.	—	1,036°	—	23,90°	—	—	—	—	—
Saures weinsaures Natrium (Wasser)	1.	$C_4H_5NaO_6$	3,590°	—	24,43°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,483°	—	0,34°	4,36	102,92	23,63	24,45°
	2.	—	2,107°	—	24,09°	—	—	—	—	—
Saures weinsaures Kalium (Wasser)	1.	$C_4H_5KO_6$	1,036°	—	23,62°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,352°	—	0,08°	4,40	102,89	23,38	24,57°
	2.	—	0,684°	—	23,54°	—	—	—	—	—
Saures weinsaures Lithium (Wasser)	1.	$C_4H_5LiO_6(NH_4)$	4,308°	—	24,50°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,651°	—	0,38°	4,34	102,02	23,50	24,30°
	2.	—	2,657°	—	24,12°	—	—	—	—	—
Saures weinsaures Ammonium (Wasser)	1.	$C_4H_5(NH_4)O_6$	1,554°	—	23,93°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,528°	—	0,12°	4,40	103,73	23,57	24,67°
	2.	—	1,026°	—	23,81°	—	—	—	—	—
Weinsaures Natrium (Wasser)	1.	$C_4H_4Na_2O_6$	3,972°	—	24,38°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,504°	—	0,28°	5,37	126,94	23,63	30,15°
	2.	—	2,468°	—	24,10°	—	—	—	—	—
Weinsaures Kalium (Wasser)	1.	$C_4H_4K_2O_6$	5,658°	—	24,62°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,507°	—	0,28°	5,38	126,79	23,58	30,26°
	2.	—	4,151°	—	24,34°	—	—	—	—	—
Weinsaures Lithium (Wasser)	1.	$C_4H_4Li_2O_6$	7,487°	—	25,02°	—	—	—	—	—
	—	—	—	2,261°	—	0,42°	5,38	127,12	23,62	30,20°
	2.	—	5,226°	—	24,60°	—	—	—	—	—
Weinsaures Ammonium (Wasser)	1.	$C_4H_4(NH_4)_2O_6$	4,316°	—	24,44°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,848°	—	0,34°	5,43	128,40	23,64	30,48°
	2.	—	2,468°	—	24,10°	—	—	—	—	—
Weinsaures Kalium-Natrium (Wasser)	1.	$C_4H_4KNaO_6$	7,000°	—	24,90°	—	—	—	—	—
	—	—	—	3,978°	—	0,74°	5,37	126,71	23,59	30,22°
	2.	—	3,022°	—	24,16°	—	—	—	—	—

Weinsaures Kalium-Ammonium (Wasser)	1.	$C_4H_4KNH_4O_6$	8,632°	—	24,88°	—	—	—	—	—
		—	—	3,696°	—	0,68°	5,43	126,43	23,28	30,25°
	2.	—	4,936°	—	24,20°	—	—	—	—	—
Weinsaures Kalium-Lithium (Wasser)	1.	$C_4H_4KLiO_6$	5,250°	—	24.67°	—	—	—	—	—
		—	—	3,024°	—	0,54°	5,50	130,39	23,70	30,80°
	2.	—	2,226°	—	24,13°	—	—	—	—	—
Weinsaures Natrium-Ammonium (Wasser)	1.	$C_4H_4NaNH_4O_6$	4,668°	—	24,60°	—	—	—	—	—
		—	—	2,646°	—	0,49°	5,40	128,17	23,73	30,37°
	2.	—	2,022°	—	24,11°	—	—	—	—	—
Weinsaures Aethylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6\ 2C_2H_5NH_2$	6,437°	—	26,75°	—	—	—	—	—
		—	—	4,225°	—	0,71°	5,95	152,72	25,66	30,62°
	2.	—	2,212°	—	26,04°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_2H_5NH_2$	5,127°	—	24,90°	—	—	—	—	—
		—	—	2,162°	—	0,50°	4,40	104,42	23,72	24,63°
	2.	—	2,965°	—	24,40°	—	—	—	—	—
Weinsaures Propylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6\ 2C_3H_7NH_2$	3,570°	—	26,57°	—	—	—	—	—
		—	—	1,197°	—	0,20°	5,93	154,00	25,96	30,70°
	2.	—	2,373°	—	26,37°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_3H_7NH_2$	1,445°	—	23,92°	—	—	—	—	—
		—	—	0,517°	—	0,12°	4,39	103,56	23,59	24,65°
	2.	—	0,928°	—	23,80°	—	—	—	—	—
Weinsaures Isobutylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6C_4H_9NH_2$	3,193°	—	26,31°	—	—	—	—	—
		—	—	1,308°	—	0,22°	5,94	153,09	25,77	30,63°
	2.	—	1,885°	—	26,09°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_4H_9NH_2$	2,801°	—	24,43°	—	—	—	—	—
		—	—	0,841°	—	0,26°	3,24	76,34	23,56	18,16°
	2.	—	1,960°	—	24,17°	—	—	—	—	—
Weinsaures Amylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6C_5H_{11}NH_2$	2,745°	—	26,21°	—	—	—	—	—
		—	—	0,945°	—	0,20°	4,72	120,96	25,62	24,26°
	2.	—	1,800°	—	26,01°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_5H_{11}NH_2$	1,397°	—	24,33°	—	—	—	—	—
		—	—	0,684°	—	0,31°	2,17	51,39	23,68	12,19°
	2.	—	0,713°	—	24,02°	—	—	—	—	—

			α	Differ.	φ	Differ.	A	B	C	$(\alpha)_D$
Weinsaures Diisobutylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6NH(C_4H_9)_2$	3,694°	—	26,60°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,417°	—	0,30°	4,72	121,86	25,82	24,36°
	2.	—	2,277°	—	26,30°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6NH(C_4H_9)_2$	6,704°	—	26,38°	—	—	—	—	—
	—	—	—	2,889°	—	1,27°	2,27	53,18	23,43	12,69°
	2.	—	3,815°	—	25,11°	—	—	—	—	—
Weinsaures Diamylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6NH(C_5H_{11})_2$	3,818°	—	26,72°	—	—	—	—	—
	—	—	—	1,606°	—	0,45°	3,57	91,57	25,62	18,37°
	2.	—	2,212°	—	26,27°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6NH(C_5H_{11})_2$	0,931°	—	24,22°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,456°	—	0,21°	2,17	51,63	23,79	12,22°
	2.	—	0,475°	—	24,01°	—	—	—	—	—
Weinsaures Triäthylamin (Alkohol)	1.	$C_4H_6O_6N(C_2H_5)_3$	1,935°	—	29,25°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,805°	—	0,22°	3,66	93,13	25,71	18,86°
	2.	—	1,130°	—	26,03°	—	—	—	—	—
Dasselbe (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6N(C_2H_5)_3$	1,706°	—	24,21°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,670°	—	0,30°	2,23	52,28	23,44	12,46°
	2.	—	1,036°	—	23,91°	—	—	—	—	—
Weinsaures Anilin (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_6H_5NH_2$	0,918°	—	24,00°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,428°	—	0,19°	2,25	53,06	23,58	12,62°
	2.	—	0,490°	—	23,81°	—	—	—	—	—
Weinsaures Orthotoluidin (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6NH_2C_7H_7$	0,450°	—	23,76°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,191°	—	0,08°	2,30	54,20	23,56	12,89°
	2.	—	0,259°	—	23,68°	—	—	—	—	—
Weinsaures Paratoluidin (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6NH_2C_7H_7$	1,118°	—	24,06°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,444°	—	0,20°	2,22	52,30	23,55	12,44°
	2.	—	0,674°	—	23,86°	—	—	—	—	—
Weinsaures Chinolin (Wasser)	1.	$C_4H_6O_6C_9H_7N$	0,929°	—	24,07°	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,419°	—	0,19°	2,20	52,12	23,64	12,36°
	2.	—	0,510°	—	23,88°	—	—	—	—	—

Tabelle V.

		α	Differenz	S	Differenz	A	B	$(\alpha)_D$ Versuch	$(\alpha)_D$ Theorie
Rohrzucker		—	—	—	—	11,40	268,23	+ 63,85°	—
Milchzucker		—	—	—	—	9,73	229,63	+ 54,57°	—
Maltose		—	—	—	—	24,31	573,04	+136,28°	—
Galactose		—	—	—	—	14,61	344,54	+ 81,92°	—
Dextrose		—	—	—	—	9,79	231,06	+ 54,92°	—
Lävulose	1.	28,600°	—	25,31°	—	—	—	—	—
		—	14,030°	—	0,83°	16,95	400,38	— 94,86°	—
	2.	14,570°	—	24,48°	—	—	—	—	—
Arabinose	1.	16,849°	—	24,47°	—	—	—	—	—
		—	5,139°	—	—	—	—	—	—
	2.	11,710°	—	24,20°	—	—	—	—	—
Raffinose	1.	23,290°	—	24,66°	—	—	—	—	—
		—	15,814°	—	0,75°	21,08	296,58	+118,04°	—
	2.	7,396°	—	23,91°	—	—	—	—	—
Invertirt. Raffinose	1.	1,324°	—	24,84°	—	—	—	—	—
		—	0,604°	—	0,12°	5,03	123,62	+ 28,16°	+13,99°
	2.	0,720°	—	24,72°	—	—	—	—	—
Invertirt. Rohrzucker	1.	2,862°	—	24,50°	—	—	—	—	—
		—	1,522°	—	0,42°	3,62	85,80	— 20,27°	—19,97°
	2.	1,340°	—	24,08°	—	—	—	—	—
Invertirt. Milchzucker	1.	10,069°	—	24,41°	—	—	—	—	—
		—	3,661°	—	0,30°	12,20	237,73	+ 68,32°	+68,42°
	2.	6,408°	—	24,11°	—	—	—	—	—
Invertirte Maltose	1.	3,044°	—	23,92°	—	—	—	—	—
		—	1,270°	—	0,13°	9,77	230,56	+ 54,71°	+54,92°
	2.	1,774°	—	23,79°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose + 1 Mol. Galactose	1.	3,588°	—	23,86°	—	—	—	—	—
		—	1,348°	—	0,11°	12,25	288,70	+ 68,60°	+68,42°
	2.	2,240°	—	23,75°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose + 1 Mol. Arabinose	1.	9,060°	—	24,23°	—	—	—	—	—
		—	7,164°	—	0,50°	14,33	338,16	+ 80,25°	+80,66°
	2.	1,896°	—	23,73°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Galactose + 1 Mol. Arabinose	1.	10,724°	—	24,23°	—	—	—	—	—
		—	6,570°	—	0,39°	16,84	397,31	+ 94,30°	+94,16°
	2.	4,154°	—	23,84°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose + 1 Mol. Lävulose	1.	0,580°	—	23,86°	—	—	—	—	—
		—	0,194°	—	0,11°	1,76	41,42	— 9,85°	—19,97°
	2.	0,386°	—	23,75°	—	—	—	—	—
Gemisch: 2 Mol. Dextrose + 1 Mol. Lävulose	1.	0,530°	—	24,00°	—	—	—	—	—
		—	0,330°	—	0,19°	1,73	40,00	+ 9,68°	+ 4,99°
	2.	0,200°	—	23,81°	—	—	—	—	—
Gemisch: 3 Mol. Dextrose + 1 Mol. Lävulose	1.	1,944°	—	24,11°	—	—	—	—	—
		—	0,752°	—	0,24°	3,13	73,52	+ 17,52°	+17,47°
	2.	1,192°	—	23,87°	—	—	—	—	—

		α	Differenz	S	Differenz	A	B	$(\alpha)_D$ Versuch	$(\alpha)_D$ Theorie
Gemisch: 1 Mol. Dextrose + 2 Mol. Lävulose	1.	2,830°	—	24,00°	—	—	—	—	—
		—	1,604°	—	0,20°	8,02	189,65	— 44,91°	—44,97°
	2.	1,226°	—	23,80°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose + 3 Mol. Lävulose	1.	2,668°	—	23,87°	—	—	—	—	—
		—	1,228°	—	0,12°	10,23	241,54	— 57,29°	—57,41°
	2.	1,440°	—	24,75°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Galactose + 1 Mol. Lävulose	1.	1,782°	—	26,01°	—	—	—	—	—
		—	1,146°	—	1,05°	1,09	26,57	— 6,10°	+ 6,47°
	2.	0,636°	—	24,96°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Galactose + 2 Mol. Lävulose	1.	2,900°	—	24,08°	—	—	—	—	—
		—	1,412°	—	0,22°	6,41	151,45	— 35,89°	—35,93°
	2.	1,488°	—	23,86°	—	—	—	—	—
Gemisch: 2 Mol. Galactose + 1 Mol. Lävulose	1.	2,350°	—	24,13°	—	—	—	—	—
		—	1,080°	—	0,27°	4,00	94,18	+ 22,40°	+22,99°
	2.	1,270°	—	23,86°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. Milchzucker	1.	0,980°	—	24,14°	—	—	—	—	—
		—	0,560°	—	0,22°	2,54	60,33	+ 14,22°	+ 7,14°
	2.	0,420°	—	23,92°	—	—	—	—	—
Gemisch: 2 Mol. Lävulose + 1 Mol. Milchzucker	1.	2,028°	—	24,39°	—	—	—	—	—
		—	1,196°	—	0,48°	2,49	58,70	— 13,94°	—26,90°
	2.	0,832°	—	23,91°	—	—	—	—	—
Gemisch: 0,5 Mol. Dextrose, 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. Galactose	1.	0,820°	—	23,96°	—	—	—	—	—
		—	0,388°	—	0,19°	2,05	48,29	+ 11,48°	+ 5,80°
	2.	0,432°	—	23,77°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose, 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. Galactose	1.	3,078°	—	24,50°	—	—	—	—	—
		—	1,628°	—	0,44°	3,70	87,57	+ 20,72°	+13,99°
	2.	1,450°	—	24,06°	—	—	—	—	—
Gemisch: 2 Mol. Dextrose, 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. Galactose	1.	2,708°	—	24,16°	—	—	—	—	—
		—	1,118°	—	0,26°	4,30	101,18	+ 24,08°	+24,22°
	2.	1,590°	—	23,90°	—	—	—	—	—
Gemisch: 3 Mol. Dextrose, 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. Galactose	1.	1,840°	—	24,01°	—	—	—	—	—
		—	0,752°	—	0,14°	5,37	127,1	+ 30,07°	+30,26°
	2.	1,088°	—	23,87°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Dextrose, 1 Mol. Galactose + 1 Mol. Arabinose	1.	5,758°	—	24,98°	—	—	—	—	—
		—	4,350°	—	0,30°	14,50	356,46	+ 81,20°	+81,08°
	2.	1,408°	—	24,68°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Lävulose, 1 Mol. Galactose + 1 Mol. Arabinose	1.	2,134°	—	23,98°	—	—	—	—	—
		—	1,014°	—	0,18°	5,63	132,87	+ 31,42°	+31,15°
	2.	1,120°	—	23,80°	—	—	—	—	—
Gemisch: 1 Mol. Lävulose + 1 Mol. $C_4H_4KNaO_6$ 4 aq.	1.	2,086°	—	24,06°	—	—	—	—	—
		—	1,218°	—	0,21°	5,80	137,46	— 32,48°	—32,32°
	2.	0,868°	—	23,85°	—	—	—	—	—

Zur Kenntniss des Rosenöls;

von

J. Bertram und E. Gildemeister.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co.)

Die ersten ausführlichen Angaben über die Zusammensetzung des Rosenöls verdanken wir Eckart[1]), welcher feststellte, dass der Hauptbestandtheil desselben ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ sei, dem der Name Rhodinol beigelegt wurde.

Markownikoff und Reformatzky[2]) sind der Ansicht, dass der Alkohol des Rosenöls, welchen sie Roseol nennen, die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ besitze.

Barbier[3]) konnte dagegen bei seinen Arbeiten die Angaben Eckarts durchaus bestätigen.

Besonderes Interesse erregte eine neuere Publikation von Monnet und Barbier[4]), wonach im französischen Geraniumöl beträchtliche Mengen von Rhodinol enthalten sein sollen.

Diese Entdeckung schien uns von grosser praktischer Bedeutung zu sein, da durch dieselbe die Darstellung eines künstlichen Rosenöls aus dem Geraniumöl in nahe Aussicht gestellt wurde. Wir haben uns deshalb veranlasst gesehen, die verschiedenen Geraniumöle des Handels auf einen etwaigen Rhodinolgehalt zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke haben wir die betreffenden Oele zunächst mit alkoholischer Kalilösung behandelt, um die vorhandenen Ester zu verseifen. Sodann wurde mit Wasserdampf destillirt und das ölige Destillat, welches einen angenehmen rosenartigen Geruch besitzt, der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Wir wollen hier nicht näher auf die Einzelheiten eingehen, sondern nur constatiren, dass wir in keinem einzigen Falle einen Körper von den Eigenschaften des Eckart'schen Rhodinols zu isoliren vermochten, wohl aber konnten wir mit aller

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 355.
[2]) Dies. Journ. [2] 48, 293.
[3]) Compt. rend. 117, 177.
[4]) Das. S. 1092.

Sicherheit den Nachweis führen, dass die Fractionen, welche das Rhodinol enthalten sollten, im Wesentlichen aus Geraniol bestanden, dessen Geruch und Eigenschaften durch eine in geringer Menge vorhandene minzenartig riechende Substanz modificirt war.

Gelegentlich dieser Arbeiten fanden wir bei Durchsicht der einschlägigen Litteratur, dass die Angaben der verschiedenen Autoren über die physikalischen Eigenschaften des Rhodinols (Roseols) in manchen Punkten von einander abweichen.

Der Uebersichtlichkeit wegen stellen wir diese Angaben in nachfolgender Tabelle zusammen:

	Rhodinol (Roseol) aus	Spec. Gew.	Siedep.	Optische Drehung
Eckart	deutschem Rosenöl	0,8837 bei 15°	216°[1]) 110°—120° bei 12 Mm.	÷2,8°
	türkischem Rosenöl	0,8804 bei 15° 0,8789 bei 18°	216°[1]) 217°[1]	÷2,7°
		0,8813 bei 12°	112°—120° bei 12 Mm.	÷2,7°
Markownikoff und Reformatzky	türkischem (bulgar.) Rosenöl	0,87846 b. 20°	224,7° bei 759 Mm.	÷3°20′
Barbier	türkischem Rosenöl	0,8956 bei 0°	126,5° bei 16 Mm.	÷2°37′
Monnet und Barbier	türkischem Rosenöl,	0,8896 bei 0°	124° bei 14 Mm.	÷2°37′
	französischem Geraniumöl	0,8886 bei 0°	124° bei 14 Mm.	÷2°34′

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, differiren die Angaben der einzelnen Forscher über den Siedepunkt des Rhodinols ganz erheblich. Hierzu muss noch bemerkt werden, dass das Rhodinol nach Eckart nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar ist. Markownikoff und Reformatzky geben dagegen an, das Roseol siede bei gewöhnlichem Luftdruck ohne bemerkbare Zersetzung. Diese Widersprüche waren geeignet, Bedenken zu erregen, wenn man berücksichtigt, dass die Darstellung des Rhodinols bisher ausschliesslich mit Hilfe der fractionirten Destillation ausgeführt worden ist.

Unter diesen Umständen hielten wir eine nochmalige

[1]) Nach der Methode von Siwoloboff (Ber. 1886, 795) bestimmt.

Untersuchung des Rosenöles für nothwendig, um über die Eigenschaften des Rhodinols Klarheit zu gewinnen. Wir erlauben uns nachfolgend die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Arbeiten mitzutheilen.

Türkisches (bulgarisches) Rosenöl.

In Arbeit genommen wurde ein Oel aus Kasanlik von 1893er Ernte. Die Trennung des Stearoptens von den flüssigen Antheilen erreicht man am vollkommensten, indem man das Oel mit der dreifachen Menge 70 procent. Alkohols erwärmt, dann im Kältegemisch ausfrieren lässt und filtrirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein hellgelbes Oel von folgenden Eigenschaften zurück: Spec. Gew. 0,8863 bei 15°. Optische Drehung —2° 55′ bei 100 Mm. Röhrenlänge.

Zur Feststellung der Menge der etwa in dem Oele vorhandenen Ester wurden 2,02 Grm. mit alkoholischem Kali verseift. Verbraucht wurden 0,0364 Grm. KOH, was einem Gehalt von 6,3% des Essigesters eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspricht.

Da dieser geringe Estergehalt vernachlässigt werden konnte, so wurden 100 Grm. des vom Stearopten befreiten Oeles, ohne vorhergehende Verseifung, im Vacuum destillirt. Bei der ersten Destillation, welche unter 11 Mm. Druck bei 100° einsetzte, stieg das Thermometer zum Ende auf 159°. Als Rückstand verblieb eine sesquiterpenartig riechende dickliche Flüssigkeit.

Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fractionen bei einem Druck von 9 Mm. erhalten:

1. 101°—105°. 2. 105°—115°. 3. 115°—145°.

Die zweite Fraction war bei Weitem die grösste, es folgte dann die dritte.

Unter gewöhnlichem Luftdruck siedete das Oel in folgenden Intervallen:

1. 215°—228°. 2. 228°—230°. 3. 230°—233°. 4. 233°—240°.

Hauptfractionen waren 2 und 3. Von einer Zersetzung wie Eckart sie schildert, war nichts zu bemerken, auch blieb im Kolben nur ein geringer Rückstand.

Da die Siedetemperatur der Hauptmenge sowohl im Vacuum wie bei Atmosphärendruck mit der des Geraniols über-

einstimmte, so lag es nahe, auf diesen Alkohol zu prüfen. Die Möglichkeit, ihn von Beimengungen zu trennen und rein darzustellen, ist durch die von Jacobsen[1]) beschriebene Chlorcalciumverbindung gegeben. Als die wieder vereinigten Fractionen des Rosenöles in der von Jacobsen angegebenen Weise behandelt wurden, entstand eine feste Verbindung, die nach sorgfältigem Auswaschen mit Aether, durch Zusatz von Wasser ein farbloses Oel von dem eigenthümlichen Geraniolgeruch lieferte.

Der Siedepunkt lag bei 8 Mm. Druck zwischen 106,8° und 107,2°, bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 756 Mm.) zwischen 229° und 230°. Optisches Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8817 bei 15°. Der Brechungsindex n_D 1,4771 bei derselben Temperatur. Hieraus ergiebt sich unter Zugrundelegung der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ als Molekularrefraction 49,25, während sich mit Zuhülfenahme der Conrady'schen Werthe[2]) für $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Aethylenbindungen 48,79 berechnet. Es lag also Geraniol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften vor.

Um einen Anhalt zur Schätzung der Menge des im Oele vorhandenen Geraniols zu gewinnen, behandelten wir den flüssigen Antheil des türkischen Rosenöles mit Essigsäureanhydrid und bestimmten in dem Producte quantitativ den eingetretenen Acetylrest.

15 Grm. Oel wurden mit 23 Grm. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Hinzufügen von Wasser und nach längerer Digestion auf dem Wasserbade wurde das abgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser und Soda ausgewaschen, darauf getrocknet und mit alkoholischem Kali verseift.

1. 2 Grm. Substanz verbrauchten 0,5264 Grm. KOH.
2. 2,02 Grm. Substanz verbrauchten 0,5348 Grm. KOH.

Dies entspricht 92,1 % und 92,6 % Geranylacetat.

Hieraus berechnet sich, wenn man den ursprünglich vorhandenen Ester ebenfalls als Geranylacetat annimmt, ein Gehalt

[1]) Ann. Chem. 157, 234.
[2]) Ztschr. f. physikal. Chemie 3, 3.

von 90,4% Geraniol für den flüssigen Bestandtheil des türkischen Rosenöles, vorausgesetzt, dass die zum Schluss zu besprechenden anderen Bestandtheile nicht auch alkoholischer Natur sind.

Vorher hatten wir uns durch einen Versuch mit reinem Geraniol davon überzeugt, dass die Acetylirung quantitativ verläuft.

2,0 Grm. acetylirtes Geraniol verbrauchten 0,5740 Grm. KOH, entsprechend 100,4% $C_{10}H_{17}OCH_3CO$.

2,03 Grm. acetylirtes Geraniol verbrauchten 0,5852 Grm. KOH, entsprechend 100,8% $C_{10}H_{17}OCH_3CO$.

Es mögen hier kurz die physikalischen Constanten des reinen Geranylacetats ihren Platz finden.

Geranylacetat aus reinem Geraniol hat folgende Eigenschaften. Es siedet im Vacuum unter 16 Mm. Druck unzersetzt bei 127,8°—129,2°. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist es nicht unzersetzt destillirbar. Es siedete unter Abspaltung von Essigsäure zwischen 242°—245° bei einen Barometerstand von 764 Mm. Sein spec. Gew. beträgt 0,9174 bei 15°, der Brechungsindex n_D bei 15° 1,4628.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}OCH_3CO\,]^{=2}$:	Gefunden:
M	58,33	58,70°.

Deutsches Rosenöl.

Da das türkische Rosenöl, wie bekannt ist, schon an seinem Herstellungsort häufig mit dem hauptsächlich aus Geraniol bestehenden Palmarosaöl (indisches Geraniumöl von Andropogon Schoenanthus L.) verfälscht wird, so mussten wir uns an ganz unzweifelhaft reinem Material die Gewissheit verschaffen, dass Geraniol wirklich zu den Bestandtheilen des Rosenöles gehört. Als solches stand uns ein Quantum selbst destillirten deutschen Rosenöls 1893er Ernte zur Verfügung.

Nach Entfernung des Stearoptens, in der bei dem türkischen Oele angegebenen Weise, erhielten wir eine grünlich gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,878 bei 15°[1]), welche den polarisirten Lichtstrahl in einem 100 Mm. langen Rohre 0° 42′ nach links ablenkte.

[1]) Wie sich später herausstellte, war in dem Oele noch etwas Alkohol zugegen.

Um den Gehalt an Estern zu bestimmen, wurden 2,0 Grm. mit alkoholischem Kali verseift. Verbraucht wurden 0,0252 Grm. KOH, was auf Geranylacetat ausgerechnet 4,4% ausmacht.

Bei der Destillation im Vacuum unter einem Druck von 10 Mm. ging, bis auf einen geringen Rückstand, die ganze Menge zwischen 116° und 140° über; bei der nochmaligen Fractionirung wurden zwei Fractionen aufgefangen:

1. 110°—111° bei 9 Mm. Druck.
2. 111°—115° bei 9 Mm. Druck.

Die erste Fraction betrug 88%, die zweite 4%, während 8% als Rückstand zurückblieben.

Ein Theil der Fraction 1 siedete, der Destillation unter Atmosphären-Druck unterworfen, unzersetzt und ohne Rückstand zu hinterlassen, zwischen 228°—232°.

Die Chlorcalciumverbindung entstand leicht und in sehr reichlicher Menge. Das daraus abgeschiedene Geraniol ging zwischen 107,0°—107,6° bei 8 Mm. Druck vollständig über und siedete bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 756 Mm.) zwischen 229° und 230°. Optisch inactiv besass es ein spec. Gew. von 0,8829 bei 15° und den Brechungsindex n_D 1,4773 bei 15°, woraus sich die Molekularrefraction 49,2 berechnet.

Auffallend ist die grössere Einheitlichkeit des Siedepunktes des deutschen Oeles gegenüber dem türkischen. Allein wenn man bedenkt, in wie primitiver Weise in Bulgarien das Rosenöl gewonnen wird, so dürfte wohl die dort angewandte Destillation über freiem Feuer, und die dadurch bedingte theilweise Verharzung und Zersetzung des Oeles eine genügende Erklärung für den weniger constanten Siedepunkt geben.

Der Umstand, dass der Siedepunkt des deutschen Rosenöls kaum von dem des reinen Geraniols abweicht, zeigt, dass andere Bestandtheile nur in geringer Menge in dem Oele enthalten sein können.

Zum Vergleich des aus den Rosenölen gewonnenen Geraniols mit dem Geraniol anderen Ursprungs, stellten wir uns solches aus Oelen dar, in denen es bereits früher sicher nachgewiesen war.

Geraniol aus Palmarosaöl.

Das Palmarosaöl von Andropogon Schoenanthus L., indisches, fälschlich früher auch türkisches Geraniumöl genannt, besteht, wie Jacobsen (l. c.) nachgewiesen hat, zum grössten Theil aus Geraniol. Ausserdem sind aber auch Ester vorhanden.

Für das aus der Chlorcalciumverbindung abgeschiedene Geraniol wurden folgende Constanten gefunden:

Siedepunkt im Vacuum bei 8 Mm. Druck 107,4°—108,2°, bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 756 Mm.) 229°—230°. Optisches Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8834 bei 15°. n_D 1,4786 bei 15°. Hieraus die Molekularrefraction berechnet = 49,28.

Geraniol aus afrikanischem Geraniumöl.

Das Oel wird aus den Blättern verschiedener Pelargonienarten durch Destillation mit Wasser in Algier gewonnen. In demselben wies Gintl[1]) die Gegenwart von Geraniol nach.

Nach dem Verseifen der in dem Oele in ziemlich bedeutender Menge enthaltenen Geranylester, und nach Ueberführung des Geraniols in die Chlorcalciumverbindung und Abscheidung aus derselben, erhielten wir ein Oel, dessen Siedepunkt im Vacuum bei 9 Mm. Druck zwischen 109°—109,8° lag. Bei einem Barometerstand von 756 Mm. siedete es von 228,5° bis 229,5° und besass ein spec. Gew. von 0,8801 bei 15°. Brechungsindex: n_D 1,4766 bei 15°. Gefundene Molekularrefraction 49,30. Optisch inactiv.

Geraniol aus Citronellöl.

Das Vorkommen von Geraniol im Citronellöl wiesen Schimmel u. Co.[2]) nach. Ein Verfahren zur Darstellung von Geraniol aus diesem Oel wurde vor einiger Zeit zum Patent angemeldet.

Das durch die Chlorcalciumverbindung gereinigte Geraniol zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt im Vacuum bei 8 Mm. Druck 106,5°—107,0°. Bei 756 Mm. Barometerstand Siedep. 229°—230°. Optisches

[1]) J.B. 1879, 941.

[2]) Bericht von Schimmel u. Co. October 1893.

Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8826 bei 15°, n_D 1,4766 bei 15°. Molekularrefraction 49,16.

Im Anschluss an die Feststellung der physikalischen Constanten der Geraniole verschiedener Herkunft schien es uns angebracht, einen Körper in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, über dessen Identität mit Geraniol die Meinungen verschiedener Forscher auseinander gehen.

Geraniol aus Linalool.

Barbier[1]) machte zuerst darauf aufmerksam, dass bei langdauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool ausser dem Linalylacetat noch der Essigester eines anderen Alkohols entsteht, den er Licarhodol nannte. Bouchardat[2]) sprach dann die Ansicht aus, dass dieses Licarhodol nichts anderes als Geraniol sei, was Barbier jedoch in einer späteren Abhandlung[3]) in Abrede stellte, indem er für Licarhodol und Geraniol verschiedene Formeln construirte. Da uns die Bouchardat'sche Annahme als die wahrscheinliche erschien, und wir hoffen durften, mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung die Frage entscheiden zu können, so stellten wir uns den fraglichen Körper auf folgende Weise dar:

1 Kilo Linalool (aus Linaloe-Oel) wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid im Oelbade fünf Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids wurde der gebildete Ester mit alkoholischem Kali verseift, das Produkt zunächst mit Wasserdämpfen destillirt und darauf mit Hülfe eines Kugelaufsatzes fractionirt.

Die niedrigst siedenden Fractionen zeigten die Siedetemperatur der Terpene, dann ging eine ziemliche Menge unverändertes Linalool, und später, bis 240° siedend, ein Oel von geraniolartigem Geruch über. Als Rückstand verblieb ein Theil als dicke, sesquiterpenartig riechende Flüssigkeit.

Nach zweimaligem Fractioniren wurden ca. 100 Grm. eines zwischen 220° und 240° siedenden Oeles gewonnen, welches bei der Behandlung mit Chlorcalcium eine feste Verbindung in ziemlich guter Ausbeute lieferte. Die durch Zersetzung der Chlorcalciumverbindung mit Wasser erhaltene farblose Flüssig-

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1200. [2]) Das. S. 1253. [3]) Das. **117**, 120.

keit zeigte alle Eigenschaften des Geraniols. Siedepunkt bei 10 Mm. Druck 110°—111,2°, bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 756 Mm.) 229°—230,5°. Optische Drehung = 0. Spec. Gew. bei 15° 0,8830. Brechungsindex bei 15° n_D 1,4786. Hieraus berechnete Molekularrefraction 49,31.

Hierdurch dürfte der Beweis für die Identität des Barbier'schen Licarhodols mit Geraniol erbracht sein.

Zur übersichtlichen Vergleichung der Eigenschaften der aus den verschiedenen Quellen stammenden Geraniole diene folgende Zusammenstellung:

Geraniol aus	Siedepunkt im Vacuum	Siedep. bei Luftdruck (756 Mm.)	Optisches Drehungsvermögen	Spec. Gew. bei 15°	n_D bei 15°	Gefundene Molekularrefraction	Berechnete Molekularrefraction
1. Palmarosa-Oel (Andropogon)	107,4°—108,2° bei 8 Mm.	229°—230°	inactiv	0,8834	1,4786	49,28	für $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Aethylenbindungen 48,78.
2. Geranium-Oel (Pelargonium)	109°—109,5° bei 9 Mm.	228,5°—229,5°	inactiv	0,8801	1,4766	49,31	
3. Türkisches Rosenöl	106,8°—107,2° bei 8 Mm.	229°—230°	inactiv	0,8817	1,4771	49,25	
4. Deutsches Rosenöl	107°—107,6° bei 8 Mm.	229°—230°	inactiv	0,8829	1,4773	49,20	
5. Citronellöl	106,5°—107° bei 8 Mm.	229°—230°	inactiv	0,8826	1,4766	49,16	
6. Linalool (Licarhodol)	110°—111,2° bei 9 Mm.	229°—230,5°	inactiv	0,8830	1,4786	49,30	

Wie ersichtlich ist, zeigen die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Geraniole eine so gute Uebereinstimmung, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann. Auffallend sind immerhin die Schwankungen in den specifischen Gewichten der verschiedenen Geraniole.

Die Erklärung dafür dürfte in der leichten Oxydirbarkeit des Geraniols unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft zu suchen sein, auf welchen Umstand auch Markownikoff und Reformatzky bereits hingewiesen haben.[1])

Wie wir feststellen konnten, steigt bei diesem Vorgang das spec. Gew. des Geraniols ganz bedeutend. Geraniol vom

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 299, 302.

spec. Gew. 0,8835 in einer halbgefüllten verschlossenen Flasche aufbewahrt, hatte nach etwa 14 Tagen bis 3 Wochen sein spec. Gew. auf 0,8890 erhöht. Während ferner frisch aus der Chlorcalciumverbindung abgeschiedenes Geraniol mit fuchsinschwefliger Säure nicht reagirt, zeigt es schon nach kurzem Stehen an der Luft die bekannte Reaction, die in diesem Falle auf die Bildung von Citral zurückzuführen ist. Dieses ist jedoch nicht das einzige Produkt der Oxydation, da durch Citral nur eine Erniedrigung des Siedepunktes stattfinden könnte, während in Wirklichkeit bei der Destillation eines Geraniols, welches der Luft ausgesetzt gewesen war, die zuletzt übergehenden Antheile höher siedeten als der reine Körper.

Es fragt sich nun, wie sich die Litteraturangaben über das chemische Verhalten des Geraniols einerseits, mit dem des Rhodinols andererseits in Einklang bringen lassen.

Entscheidend für die Frage der Zusammensetzung des Alkohols, ob ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ zukommt, ist vor allen Dingen die Zusammensetzung der Produkte, welche durch Einwirkung wasserentziehender Agentien entstehen. Eckart[1]) hat zuerst nachgewiesen, dass durch Phosphorsäure dem Rhodinol 1 Mol. Wasser entzogen wird, und dass unter Ringschliessung Dipenten entsteht. Monnet und Barbier[2]) bestätigten die Bildung von Dipenten, sie gelangten jedoch auf anderem Wege zu diesem Terpen, indem sie durch Einleiten von Salzsäure aus dem Rhodinol sowohl von solchem, das aus Rosenöl, wie von solchem, das aus Geraniumöl stammte, Wasser abspalteten. Aus dem Geraniol des Palmarosaöls hatte Barbier[3]) schon früher ebenfalls Dipenten dargestellt.

Wir stellten durch eigene Versuche fest, dass durch Einwirkung von concentrirter oder etwas verdünnter Ameisensäure auf Geraniol ebenfalls Terpene entstehen. Man erhält auf diese Weise jedoch vorwiegend Terpinen. Vermuthlich wird im ersten Moment Dipenten gebildet, das sich aber durch den Einfluss der starken Säure rasch zu Terpinen umlagert.

Erwärmt man gleiche Theile concentrirte Ameisensäure und Geraniol auf dem Wasserbade, so tritt bei etwa 65° plötz-

---

[1]) Archiv Pharm. 229, 382.

[2]) Compt. rend. 117, 1094. [3]) Das. S. 121.

lich eine ziemlich heftige Reaction ein, wobei sich die anfangs klare Flüssigkeit trübt und das Thermometer bis auf 115° steigt. Nach Beendigung der Einwirkung sind zwei Schichten vorhanden. Als vorherrschendes Reactionsprodukt entsteht Geranylformiat, ausserdem Terpene (ca. 25%) und polymere Terpene. Nach häufigem Fractioniren der niedrigst siedenden Antheile über Natrium wurden zwei Fractionen erhalten.

1. Siedep. 176°—180°. Spec. Gew. 0,845 bei 15°.
2. „ 180°—183°. „ „ 0,851 „ 15°.

Beide gaben beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig reichliche Menge Terpinennitrit vom Schmelzp. 155°. Beim Bromiren wurden ausser flüssigen Produkten nur Spuren eines festen Bromids gewonnen.

In ähnlichem Sinne, nur weniger heftig verläuft die Reaction bei Anwendung von weniger concentrirter Ameisensäure.

Durch diese glatte Ueberführung in Terpinen erhält die Formel $C_{10}H_{18}O$ eine neue Bestätigung.

Für die Frage der Zusammensetzung des Rhodinols ist ferner die Bildung des Citrals bei der Oxydation von Bedeutung.

Eckart[1]) erhielt bei der Behandlung des Rhodinols mit Chromsäure einen citronenartig riechenden Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, den er Rhodinal nannte und dessen Identität mit Citral später Tiemann u. Semmler[2]) feststellten.

Bei dieser Gelegenheit weisen die genannten Forscher darauf hin, dass nunmehr nur noch die Formel $C_{10}H_{18}O$ für das Rhodinol in Betracht kommen könne und nicht die von Markownikoff und Reformatzky vertretene Formel $C_{10}H_{20}O$.

Aus Geraniol war das Citral schon vor längerer Zeit durch Semmler[3]) auf dieselbe Weise erhalten worden.

Die bei der weiteren Oxydation auftretenden Säuren, Rhodinolsäure (Eckart) aus Rhodinol und Geraniumsäure (Semmler) aus Geraniol, sind ebenfalls dieselben Körper.

Kaliumpermanganat oxydirt nach Semmler[4]) das Geraniol zu Isovaleriansäure, unter den Oxydationsprodukten des Rhodinols fand Eckart ebenfalls Valeriansäure.

[1]) Archiv Pharm. 229, 372.
[2]) Ber. 26, 2714. [3]) Das. 24, 203. [4]) Das. 23, 1102.

Es dürfte damit bewiesen sein, dass Rhodinol und Roseol als unreine, in der Hauptsache aus Geraniol bestehende Körper anzusehen sind, ebenso wie es nunmehr feststeht, dass das Licarhodol Barbier's nichts anderes ist, als ein verunreinigtes Geraniol.

Zu ermitteln bleibt aber noch die honigartig riechende Substanz, die im Verein mit dem Geraniol den eigenthümlichen Rosengeruch hervorbringt. Da sie nur in äusserst geringer Menge im Rosenöle vorhanden ist, so wird diese Aufgabe keine leichte sein. Möglicher Weise enthalten die einzelnen Rosensorten verschiedene derartige das Geraniol begleitende Substanzen, durch welche die Geruchsunterschiede derselben bedingt werden. Wir hoffen später noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Zum Schlusse noch einige Worte über das Rosenölstearopten! Markownikoff und Reformatzky scheinen anzunehmen, dass dieses ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$ sei, obgleich der Siedepunkt desselben zwischen 350° und 380° liegt. Wir haben aber bereits im Jahre 1890 nachgewiesen[1]), dass das Stearopten des türkischen sowohl, wie das des deutschen Rosenöls ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen ist, aus welchem wir zwei derartige Körper vom Schmelzg. 22° und 40°—41° abscheiden konnten.

Leipzig, im Febr. 1894.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester;

von

G. Baldracco.

Unter den zahlreichen Substitutionsprodukten des Acetessigesters, welche bisher der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen worden sind, bieten diejenigen ein besonderes Interesse, welche Säurereste enthalten wie $-CH_2.COOH$, sowohl für ihr Verhalten gegen Salpetrigesäure, ganz analog demjenigen anderer substituirten Acetessigester, als auch für die Derivate, welche die erhaltenen Reactionsprodukte liefern.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer hatte ich während meines nur kurzen Aufenthaltes in Heidelberg das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester unternommen, da aber der Versuch viel Zeit brauchte, so habe ich denselben im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, und theile jetzt die erhaltenen Resultate mit.

---

[1]) Bericht von Schimmel u. Co., October 1890, 42—43.

Acetylglutarsäurediäthylester $\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ wurde nach dem Verfahren von Wislicenus und Limpach[1]) dargestellt, anstatt Benzol wurde aber Alkohol angewandt.[2]) Beim Destilliren geht derselbe grösstentheils zwischen 266°—276° über, er enthält immer kleine Mengen Zersetzungsprodukte, welche ihm eine gelbe Färbung geben. Um das zu vermeiden, empfiehlt sich, die Destillation im Vacuum auszuführen, und man erhält so den Ester als eine ganz farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche constant bei 219°—222° unter dem Druck von 125 Mm. siedet. Der zur Erhaltung des Acetylglutarsäureesters erforderliche β-Jodpropionsäureester wird mit gutem Erfolge (mit 83 % der theoretischen Ausbeute) dargestellt, indem man 30 Thle. γ-Jodpropionsäure, in 45 Thln. absolutem Alkohol gelöst, mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure ca. 1 Stunde lang am Rückflusskühler kocht; er bildet eine klare, wenig rothgefärbte Flüssigkeit, welche constant bei 201°—202° siedet.

γ-Isonitrosoacetobuttersäure.

5 Grm. Acetylglutarsäureester werden mit einer Auflösung von 5 Grm. Aetzkali in 100 Grm. Wasser versetzt, man schüttelt gut um und lässt das Gemisch an einem kalten Orte ca. 12 Stunden stehen. Zu dieser Lösung giebt man dann 2,5 Grm. Natriumnitrit in 60 Grm. Wasser gelöst hinzu, säuert unter Abkühlung die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, macht noch einmal alkalisch und wieder sauer, und extrahirt das Nitrosirungsprodukt mehrmals mit Aether. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung wird grösstentheils abdestillirt, und der Rest, in eine Schale gegossen, erstarrt bald zu einer festen Krystallmasse, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von einer kleinen Menge anhaftenden Oels befreit wird. Die so erhaltene Substanz, aus Chloroform umkrystallisirt, bildet grosse, durchsichtige, farblose Prismen, welche noch etwas Chloroform gebunden enthalten (berechnet für $^1/_2$ Mol. 27 %; gefunden: 24 %) und an der Luft rasch verwittern. Die verwitterte Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei 97°—97,5°, sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether schon in der Kälte und in Wasser bei gelindem Erwärmen; in Benzol und Chloroform löst sie sich ziemlich in der Wärme und sehr wenig oder gar nicht in der Kälte, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist sie ganz unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, die Lösung in Alkalien

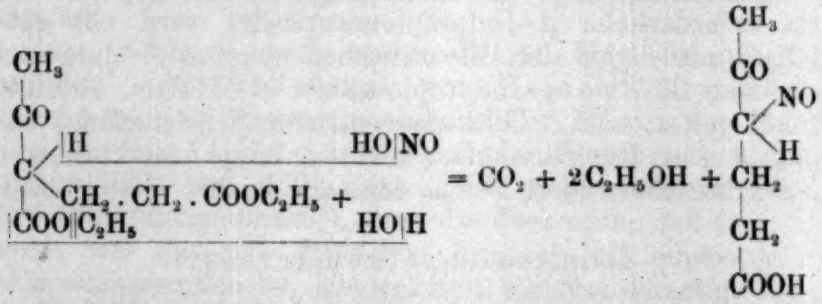
[1]) Ann. Chem. 192, 128. [2]) Wolff, das. 216, 127.

zeigt die gelbe, charakteristische Färbung wie alle Verbindungen, welche die Gruppe —CO—C(:NOH)— enthalten.

Die Analyse wurde mit einer Menge Substanz ausgeführt, welche vorher bis zum Schmelzen erhitzt worden war, um sie ganz von Chloroform zu befreien. Sie lieferte Zahlen, die auf die Formel $CH_3 . CO . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . COOH$ führen.

	Analyse: Berechnet für $C_6H_9O_4N$:	Gefunden:	
C	45,28	45,56	45,35 %
H	5,66	6,27	6,29 „
N	8,80	8,45 %.	

Die Reaction verläuft ganz analog wie bei Methylacetessigester, und es entsteht γ-Isonitrosoacetobuttersäure.



Das Baryumsalz, erhalten durch Behandeln der Säure mit Baryumcarbonat, scheidet sich beim Concentriren der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in Form von grossen, gut ausgebildeten Prismen ab, die sehr oft zu Büscheln vereinigt sind.

	Analyse: Berechnet für $(C_6H_8O_4N)_2Ba+3H_2O$:	Gefunden:	
Ba	27,02	27,21	26,81 %
H_2O	10,65	10,11 %.	

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Versetzt man die wässrige Lösung der γ-Isonitrosoacetobuttersäure mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin, welche in sehr wenig Eisessig gelöst ist, so scheidet sich sofort eine feste Substanz aus, deren Menge beim Erwärmen bis 60° noch etwas zunimmt. Um das Reactionsprodukt rein zu gewinnen, wird es zuerst mehrmals aus siedendem Benzol und schliesslich aus einer Mischung von Alkohol (2 Thle.) und Wasser (1 Thl.) umkrystallisirt. Das so erhaltene Hydrazon stellt feine, nadelförmige Prismen dar, welche wenig strohgelb gefärbt sind und bei 168° schmelzen.

	Analyse: Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
C	57,83	58,03 %
H	6,02	6,51 „
N	16,86	16,81 „.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Die Einwirkung von Hydroxylamin geschah in wässrig-alkalischer Lösung nach der Methode von Auwers. Zu der in wenig Wasser gelösten γ-Isonitrosoacetobuttersäure werden die äquivalenten Mengen Natronhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt, und die Lösung ca. 12 Stunden stehen gelassen. Die beim Hinzufügen von Alkali entstandene gelbe Färbung verschwindet so nach und nach, die ganz farblos gewordene Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure stark angesäuert, wobei das Dioxim, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, gleich gefällt wird und nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser ganz rein ist. Die so erhaltene $\gamma\delta$-Diisonitrosocapronsäure $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.COOH$ stellt kleine, gut definirte, glänzende Prismen dar, welche bei 180,5° schmelzen und in warmem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt stark saure Reaction, die Lösung in Alkalien ist ganz farblos.

Analyse:	Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
C	41,37	41,54 %
H	5,74	6,16 „
N	16,09	16,20 „.

Da mir noch wenig γ-Isonitrosoacetobuttersäure zur Verfügung war, so habe ich versucht, ihr Verhalten gegen reducirende Mittel und gegen verdünnte Säuren zu studiren, jedoch mit ungenügendem Erfolg.

Die Reduction, welche mit Zinn und Salzsäure nach dem von Wleugel[1]) für Isonitrosoacetessigester angewandten Verfahren ausgeführt wurde, lieferte eine Substanz, welche bei 201°—202° schmilzt, und die Fehling'sche Lösung sowie Silbersalze beim Erwärmen stark reducirt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Quecksilberchlorid und mit Bleiacetat krystallisirte Salze. Wahrscheinlich entsteht auch hier eine Ketindicarbonsäure.

Die Einwirkung von verdünnten Säuren habe ich durch Kochen der γ-Isonitrosoacetobuttersäure mit 15proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler 6 Stunden lang versucht; ich erhielt dabei eine sehr kleine Menge einer in gelbgefärbten Nadeln krystallisirten Substanz, der etwas Oel beigemengt ist, welche ich jedoch nicht analysirt habe.

Turin, Universitätslaboratorium, im Januar 1894.

[1]) Ber. 15, 1051.

Ueber die Formel der sogen. Oxybrassidinsäure (Ketobehensäure);

von

M. Fileti.

Im letzten Hefte der Berichte S. 176 spricht sich Baruch bezüglich des Produkts, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure entsteht und dem er in Gemeinschaft mit Holt[1]) die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ zugtschrieben hatte, wie folgt, aus: „Nachdem Fileti darauf aufmerksam gemacht hat, dass manche dieser Substanzen sich nicht mit Kupferoxyd, sondern nur mit Bleichromat vollständig verbrennen lassen, habe ich die Analyse wiederholt und bin jetzt zu der Formel des Aethylesters als $C_{22}H_{41}O_3.C_2H_5$ gelangt."

Das Citat, welches Baruch von meiner Abhandlung macht, ist unvollständig und so abgefasst, dass man versucht ist zu glauben, er selbst habe für seine Oxybrassidinsäure (oder Ketobehensäure, wie er sie jetzt nennt) die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ für unrichtig aufgestellt und statt deren die andere $C_{22}H_{42}O_3$ vorgeschlagen. Dies ist jedoch nicht der Wahrheit gemäss; und da ich der Meinung bin, dass die Thatsachen in ihrem ganzen Umfange dargestellt werden müssen, ohne wesentliches wegzulassen, so gestatte ich mir, folgendes zu bemerken. In einer Arbeit, die nach der mit Holt herausgegebenen erschien, nahm Baruch, indem er die Frage, ob die richtige Formel der Oxybrassidinsäure $C_{22}H_{40}O_3$ oder $C_{22}H_{42}O_3$ sei, offen liess, für das Oxim die Zusammensetzuug $C_{22}H_{43}NO_3$[2]) an; in der Folge, im Juli vergangenen Jahres, in einer Abhandlung[3]) über Oxybehensäure $C_{22}H_{42}O_3$ (eben dieselbe, die Baruch anführte) bewies ich die Identität letzterer mit der Oxybrassidinsäure von Holt und Baruch, mit dem Hinzufügen, dass die oben genannten Chemiker in der Formel irregeleitet worden waren; denn sie hatten die Substanz mittelst Kupferoxyds statt mittelst Bleichromats verbrannt, und nach einigen Bemerkungen schloss ich mit folgenden Worten: Aus Obigem ist ersichtlich, dass die Säure von Holt und Baruch nicht die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ sondern $C_{22}H_{42}O_3$ besitzt.

Turin, Universitätslaboratorium, im Januar 1894.

---

[1]) Ber. 26, 838. [2]) Das. 1869.
[3]) Dies. Journ. [2] 48, 336.

Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols;

von

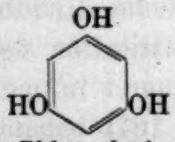
J. W. Brühl.

Inhalt.

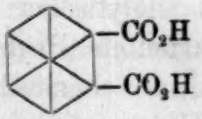
I. Einleitung.
II. Allgemeine Uebersicht der physikalischen und chemischen Resultate.
III. Neue Beobachtungen.
IV. Die physikalischen Constanten des Hexamethylens.
V. Volumetrische und spectrometrische Untersuchungen.
VI. Thermochemische Untersuchungen.

I. Einleitung.

Die Anregung und Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit haben die so fruchtbaren Untersuchungen Ad. von Baeyer's über die Constitution des Benzols gegeben. In seiner siebenten Abhandlung glaubt dieser Forscher *„bewiesen zu haben, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt."*[1]) Das Phloroglucin betrachtet er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzols mit drei doppelten Bindungen, die Phtalsäure dagegen und die Benzoësäure als Derivate eines drei Parabindungen enthaltenden Sechsringes:



Phloroglucin



Phtalsäure.

Seit einigen Jahren mit dem Studium der Desmotropieerscheinungen beschäftigt, bei welchem ich mich der thätigen Unterstützung einer Reihe in diesem Gebiete arbeitender

[1]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. 269, 188. (1892.)

Fachgenossen erfreue, bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass in dem volumetrischen, namentlich aber im spectrometrischen Verhalten der Körper ein brauchbares Mittel gegeben ist zur Feststellung und Aufklärung der sogenannten Tautomerie- oder Desmotropiefälle. Nachdem nun durch die erwähnten Untersuchungen v. Baeyer's die Frage nach der Constitution der aromatischen Verbindungen in ein ganz neues Stadium gerückt war, schien es mir wünschenswerth, meine Arbeiten auch nach dieser Richtung auszudehnen und damit gleichzeitig meine früheren Untersuchungen über die Constitution des Benzols einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Eine solche, und zwar auch in der Methode vollkommen von dem früher eingeschlagenen Verfahren verschiedene Prüfung des Constitutionsproblems ist ermöglicht worden durch die Entdeckung der Hydroproducte aromatischer Verbindungen. Insbesondere die im vorigen Jahre gelungene glänzende Synthese des Dihydro- und Tetrahydrobenzols[1]) hat das einfachste und darum werthvollste Beobachtungsmaterial geliefert, um im Anschluss an meine älteren Versuche das physikalische Verhalten des Benzols bei der successiven Hydrirung bis zum Hexan und dann weiter den Effect der Wasserstoffabspaltung bis zum Dipropargyl von Stufe zu Stufe zu verfolgen. Inwiefern hierdurch zugleich Gelegenheit geboten wurde zur Untersuchung der Desmotropiefrage innerhalb der aromatischen Reihe wird sich aus dem folgenden ergeben. Herrn v. Baeyer möchte ich für die Ueberlassung der für meine Zwecke in besonderer Reinheit dargestellten Präparate, welche die folgenden Untersuchungen ermöglicht haben, auch an dieser Stelle meinen Dank sagen.

Das in analytischer und synthetischer Richtung seit Jahrzehnten bearbeitete Problem der Constitution des Benzols ist auf physikalisch-chemischem Wege zuerst in meinen spectrometrischen Untersuchungen vom Jahre 1879 behandelt worden[2]). Bald darauf und wohl in Folge dieser Anregung haben auch andere Forscher die physikalisch-chemische Methode zum Studium der so viel umstrittenen Frage herangezogen. Ungefähr ein Jahr später begann J. Thomsen seine thermo-

---

[1]) Ad. v. Baeyer, Ber. **26**, 229 (1893); Ann. Chem. **278**, 88 (1893).
[2]) J. W. Brühl, Ber. **12**, 2135 (1879); Ann. Chem. **200**, 139 (1880).

chemischen Erörterungen über die Benzolformel[1]), bald darauf Robert Schiff die volumchemischen[2]), denen in kurzen Zwischenräumen die gleichartigen Untersuchungen von Lossen[3]), von Horstmann[4]) und Anderen folgten.

Auf Grund der Beziehungen der Molekularvolumina kam Schiff zu der Anschauung, dass im Benzol neun einfache Kohlenstoffbindungen anzunehmen seien, während Lossen, auf ein viel umfassenderes Beobachtungsmaterial fussend, zu dem Schlusse gelangte, das volumetrische Verhalten der Benzolkörper sei mit jener Annahme nicht, wohl aber mit Kekulé's Hypothese vereinbar. Namentlich aber auf Grund der lichtvollen Zusammenfassung und Interpretation der umfänglichen Lossen'schen und anderweitiger Beobachtungen von Seiten Horstmann's ist mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass die Vergleichung der Molekularvolumina zu einem mit den spectrometrischen Verhältnissen übereinstimmenden Resultate führt. Es wird sich im folgenden Gelegenheit bieten, dies aufs neue zu bestätigen.

Auffallender waren die aus thermochemischen Betrachtungen sich ergebenden Divergenzen, indem nicht nur verschiedene, sondern ein und derselbe Forscher, nämlich Thomsen, zu verschiedenen Zeiten diametral entgegengesetzte Meinungen aussprachen. Während zuerst Thomsen[5]) und dann auch Dieffenbach[6]) auf Grund der von ihnen aufgestellten Theorien der Bildungswärme organischer Körper zu dem Schlusse kamen, dass in dem Benzol neun einfache Kohlenstoffbindungen vorhanden seien, ein Schlnss, den ich durch die Aufdeckung der gänzlichen Unhaltbarkeit der theoretischen Annahmen Thomsen's zurückwies[7]), glaubte Horstmann[8]) zeigen zu können, dass man auch ohne alle hypothetische Annahmen, rein auf

---

[1]) J. Thomsen, Ber. **13**, 1806 (1880).
[2]) R. Schiff, Ann. Chem. **220**, 303 (1883).
[3]) W. Lossen u. A. Zander, das. **226**, 119 (1884).
[4]) A. Horstmann, Ber. **20**, 766 (1887).
[5]) J. Thomsen, das. **13**, 1806 (1880); Thermochem. Untersuch. **4**, Leipzig 1886.
[6]) O. Dieffenbach, Z. physik. Chem. **5**, 566 (1890).
[7]) J. W. Brühl, dies. Journ. [2] **35**, 181 u. 209 (1887).
[8]) A. Horstmann, Ber. **21**, 2211 (1888).

dem Grunde der Erfahrung, zu demselben Resultate, demjenigen Thomsen's, gelange. Die Chemie stand damals unter dem Eindrucke der Arbeiten v. Baeyer's, welche die sogenannte centrische Formel für das Benzol begründeten. Der Eigenart dieses Symbols, einem Mittelding zwischen der Diagonalformel mit neun einfachen und der Kekulé'schen mit sechs einfachen und drei doppelten Kohlenstoffbindungen, schien Horstmann das zwiespältige physikalische Verhalten des Benzols — thermochemisch gemäss der einen, spectrometrisch und volumetrisch gemäss der anderen Structurformel — vollkommenen Ausdruck zu geben. Eine Erklärung der nicht abzuläugnenden Divergenz der verschiedenen physikalischen Ergebnisse, nämlich eine Nachweisung der wirklichen Ursachen dieser Divergenz war damit jedoch nicht geliefert.

Ausgerüstet mit einer erneuten theoretischen Rüstung trat nun aber Herr Thomsen[1]) als Bekämpfer seiner älteren Ansichten auf und setzte eine Lanze ein für Kekulé's Benzolformel. Diese neuen Auseinandersetzungen geschahen jedoch wieder mit so vollkommener Unkenntniss oder Ignorirung der chemischen Erfahrung, dass es nicht Wunder nehmen kann, wenn die Chemiker ihrerseits sich ebenfalls theilnahmslos verhielten.

Inzwischen verfolgte Stohmann unbekümmert den Weg, den er sich vorgezeichnet hatte. Mit klarem Blicke erkennend, dass thermochemische Theorien uns zur Zeit nichts nutzen können, dass wir vielmehr vor der Hand eines neuen, umfangreichen Materials genau beobachteter Thatsachen bedürfen, sammelte er einen reichen Schatz umsichtig gewählter und mit bewunderungswürdiger Sorgfalt festgestellter Facta. Wir werden sehen, dass dies allerdings der einzig richtige Weg war zu solidem Fortschritt und zu wirklicher Erkenntniss.

Die bisherigen mannichfaltigen Bemühungen, durch physikalisch-chemische Mittel die Constitution des Benzols zu erschliessen, haben, wir wollen es hier nicht bemänteln, zu übereinstimmenden Ergebnissen nicht geführt, im Gegentheil, zu diametral entgegengesetzten. Nichts wäre jedoch ungerechtfertigter, als den physikalisch-chemischen Methoden an sich

[1]) J. Thomsen, Z. physik. Chem. 7, 55 (1891).

hieraus einen Vorwurf zu machen, denn die rein chemischen haben sich gerade in der vorliegenden Frage nicht im geringsten als sicherer bewährt, und es ist zur Zeit gar nicht abzusehen, ob sie überhaupt jemals das Problem zur selbständigen und endgültigen Entscheidung würden bringen können. Je mehr aber das thatsächliche Material wächst und je tiefer wir in Folge dessen in das Verständniss des Zusammenhanges der Erscheinungen eindringen, desto zuverlässiger werden auch die schliesslichen, zusammenfassenden Folgerungen, und dies gilt natürlich für die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden nicht minder wie für die rein chemischen. Auch die ersteren haben gegenwärtig eine Reife erlangt, welche dieselben in vielen Fragen der Constitution mit Vortheil anwendbar macht, und zumal in der hier vorliegenden, nach der Configuration des Benzolkerns, scheinen mir die physikalisch begründbaren Resultate wohl berufen den rein chemischen ebenbürtig an die Seite gestellt zu werden.

Meine im folgenden darzulegenden neuen Untersuchungen haben nun, wie hier gleich bemerkt werden mag, zu Ergebnissen geführt, welche weder mit den Anschauungen v. Baeyer's, noch mit den aus thermochemischen Gründen von Stohmann gezogenen Schlussfolgerungen in Uebereinstimmung stehen. Hätte ich mich damit begnügen wollen, einfach meine experimentellen Befunde zu constatiren und es der Zukunft zu überlassen, sich mit den vorliegenden Widersprüchen abzufinden und die total divergirenden Resultate etwa in eine mittlere Structurformel zu fassen, so hätte ich mir meine Arbeit sehr erleichtern und abkürzen können. In die Frage nach der Constitution des aromatischen Kernes wäre aber dann anstatt neuen Lichtes nur neuer Schatten geworfen worden, und gegenwärtig wäre sie um keinen Schritt vorwärts gekommen. Ich habe es daher für meine Aufgabe gehalten, den Ursachen der zu Tage getretenen Widersprüche nachzuspüren und dazu war ein eingehendes Studium der umfangreichen Arbeiten v. Baeyers und des colossalen thermochemischen Materials erforderlich. Durch eine solche, bisher noch nicht versuchte Vergleichung der gesammten chemischen und physikalischen Thatsachen ist es mir, wie ich glaube, gelungen nachzuweisen, dass die erwähnten Widersprüche nur in den Meinungen, Interpretationen

bestehen, nicht in den Erscheinungen. Die verschiedenen chemischen und physikalischen Erscheinungen widersprechen sich nicht im entferntesten, ergänzen sich vielmehr in der erwünschtesten Weise zu einem Gesammtbild und gewähren so einen neuen Einblick in die eigenartige Natur des Benzolkerns. Die Nachweisung dieses Befundes den Fachgenossen gegenüber erfordert aber ebenfalls eine ins einzelne gehende Discussion der chemischen und der physikalischen Thatsachen, wenn der Nachweis, wie es hier meine Absicht ist, sowohl dem „reinen" organischen Chemiker, wie dem physikalischen zugänglich sein soll. Hierdurch hat diese Abhandlung eine Ausdehnung erreicht, wie ich sie selbst nicht erwartet hatte, welche mir aber schliesslich im Interesse des gemischten Leserkreises unvermeidlich schien. Die Orientirung in dem weitschichtigen Material zu erleichtern, diene zunächst die folgende allgemeine Uebersicht der Gesammtergebnisse.

II. Allgemeine Uebersicht der physikalischen und chemischen Resultate.

Als ich vor ungefähr fünfzehn Jahren in die Erörterung der Constitution des Benzols eintrat, ging ich bekanntlich von der von mir beobachteten Thatsache aus, dass die Molekularrefraction der olefinischen Körper $(C_nH_{2n+2})—xH_2$ und ihrer Substitutionsderivate nicht gleich ist der Summe der Atomrefractionen, sondern um einen annähernd constanten Betrag grösser, welcher abhängig ist von der Anzahl vorhandener Aethylenbindungen. Da nun die aromatischen Körper, in gewissen durch die Dispersion gesteckten Grenzen, ein Refractionsincrement zeigten, welches annähernd drei Mal so gross ist, als das Increment einer Aethylenbindung, so schloss ich hieraus auf die Gegenwart dreier solcher Bindungen in den Benzolkörpern, wie es der Kekulé'schen Annahme entspricht.

Die aromatischen Verbindungen sind aber nicht nach dem allgemeinen Schema $(C_nH_{2n+2})—3H_2$, sondern nach $(C_nH_{2n+2})—4H_2$ zusammengesetzt, das heisst, ein Paar Valenzen sind zur Ringschliessung benutzt. Wenn die obige Schlussfolgerung richtig war, so würde also eine Wasserstoffentziehung optisch nur insofern wirksam sein, als hierdurch sogenannte mehrfache Bindungen benachbarter Kohlenstoffatome (oder

anderweitiger polyvalenter Elemente) entstehen, ringschliessende Bindungen dagegen sollten spectrometrisch nicht in Betracht kommen, die Molecularrefraction gegenüber der Summe der Atomrefraction nicht ändern. Es ist mir bald gelungen, diesen Schluss durch das Experiment zu bestätigen. Für den Paraldehyd[1]), das Epichlorhydrin[2]), das Trimethylen[3]), Abkömmlinge des Hexamethylens (Mentholderivate)[4]) habe ich dies seither nachgewiesen, für das Pentamethylen ist es vor kurzem von Johannes Wislicenus gezeigt worden[5]), eine Reihe von anderen Forschern fand es für verschiedene Polymethylenringe bestätigt, und weitere Belege wird die vorliegende Abhandlung bringen, endlich gilt es auch, wie bei anderer Gelegenheit erörtert werden soll, für das Piperidin und seine Abkömmlinge. Es ist demnach eine feststehende Thatsache, dass sowohl in homocyclischen wie in heterocyclischen Systemen die Ringschliessung keinen Zuwachs, überhaupt keine merkliche Aenderung der spectrometrischen Molekularconstanten gegenüber den summirten atomistischen Werthen herbeiführt. Dies bildet, wie auf der Hand liegt, eine sehr werthvolle Bestätigung der optischen Argumente für die Kekulé'sche Benzolformel. Zugleich spricht es aber auch direct gegen alle Formeln mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen. Denn für diesen Fall wären im Benzol vier Ringschliessungen vorhanden, ein optisches Increment in Folge dessen erfahrungsgemäss nicht zu erwarten.

Wenn somit die Erfahrung auch gegen die neben der Kekulé'schen Formel am meisten discutirte sog. Diagonalformel — mit effectiver Absättigung der disponiblen Kohlenstoffvalenzen — spricht, so schliesst sie diese Auffassung doch immerhin nicht in unanfechtbarer Weise aus. Denn denkbar wäre es allerdings, wenn es auch an Analogien gänzlich fehlt, dass nicht alle einfachen (ringschliessenden) Bindungen optisch von gleichem Werthe sind. Die diagonalen Bindungen, schwächer

---

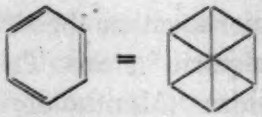
[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. **203**, 1 (1880); Z. physik. Chem. **1**, 307 (1887).

[2]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 656 (1891). [3]) Das. **25**, 1952 (1892).

[4]) J. W. Brühl, Z. physik. Chem. **1**, 307 (1887); Ber. **21**, 457 (1888), **24**, 3701 (1891), **25**, 151 (1892).

[5]) J. Wislicenus, Ann. Chem. **275**, 329 u. 374 (1893).

als die peripherischen, könnten möglicher Weise denselben optischen Effect ausüben wie die äthylenischen, die ebenfalls in der Regel schwächer sind als einfache. Optisch wäre alsdann



Diese Annahme wird freilich um so weniger wahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass die Festigkeit der Bindungen auf die spectrometrischen Verhältnisse erfahrungsgemäss von keinem oder nur untergeordnetem Einfluss ist. So verschieden sich die Trimethylen- und die Hexamethylenverbindungen bezüglich ihrer Beständigkeit verhalten, optisch sind sie ganz gleichartig: gewöhnliche gesättigte Körper. Die Verbindungen der Reihe des Aethylenoxyds und der des Paraldehyds, chemisch ebenfalls sehr heterogen, verhalten sich spectrometrisch wiederum gleich: als gesättigte Gebilde. Und ähnlicher Beispiele liesse sich eine stattliche Menge anführen.

Die Frage nach dem Einfluss der einfachen und der sog. mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper habe ich bereits früher zum Gegenstande einer besonderen, eingehenden Untersuchung gemacht.[1]) Ich gelangte zu dem Ergebniss, dass sich auch nicht ein einziger Fall optischer Aequivalenz von äthylenischen und einfachen Kohlenstoffbindungen nachweisen lässt. Geprüft wurde namentlich die Erscheinung der Polymerisation in allen Formen, ferner die Isomerie in der Reihe der Terpene und Campher und unter hydrirten Naphtalin- und Benzolverbindungen, wie Hexahydronaphtalin ($C_{10}H_{14}$) und Cymol ($C_{10}H_{14}$) etc.

Es zeigte sich dann auch im Verlauf meiner späteren Untersuchungen über die Terpene und Campher[2]), dass diejenigen Körper dieser Reihe, in welchen man innere Bindungen annahm (Parabindungen, wie z. B. beim Japancampher, Brückenbindungen wie beim Cineol) sich optisch von anderweitigen gesättigten Körpern nicht unterscheiden.

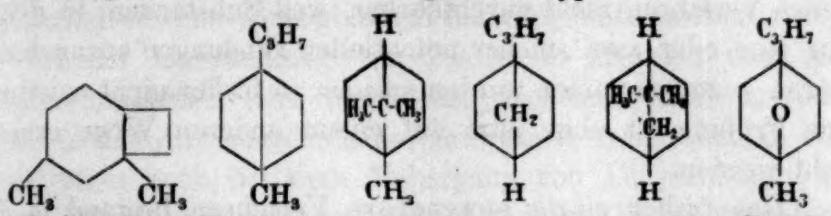
Es mag hier hervorgehoben werden, dass die Beweisführung

---

[1]) J. W. Brühl, Z. physik. Chem. **1**, 307 (1887).

[2]) Ber. 1888 und folgende Jahrgänge.

unabhängig davon ist, ob wirklich Parabindungen in jenen ringförmigen Substanzen vorkommen oder nicht. Worauf es hier hauptsächlich ankommt ist, ob überhaupt innere Bindungen vorhanden sind. Darüber kann aber kaum ein Zweifel bestehen und in der That sind fast alle Chemiker darin einig, dass die zur Reihe des Japancamphers gehörigen Verbindungen (wie auch das Pinen und Camphen) aus naphtalinähnlich verkuppelten Doppelringen zusammengesetzt sind. Ob man also diese Körper von einem der folgenden Typen



(nach Armstrong) (Cineol)

oder ähnlichen abzuleiten hat, ist für die vorliegende Frage nicht wesentlich. Denn die jedenfalls vorhandenen inneren Bindungen verhalten sich optisch ganz wie andere, gewöhnliche einfache Bindungen, obwohl sie, wie die chemische Erfahrung lehrt, den peripherischen an Festigkeit nachstehen.[1])

Zu demselben Resultat führten, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die volumetrischen Untersuchungen: äthylenische Bindungen und einfache, ringschliessende, sind niemals volumäquivalent.

In ein neues Stadium trat diese Angelegenheit durch Aufstellung der sog. centrisch potentiellen Formel für das Benzol:

---

[1]) Die neuerdings in den Vordergrund gerückte Idee der Brückenbindung ist in der Chemie der Terpene zuerst von mir ausgesprochen worden, und zwar für das Cineol. Die obige Formel habe ich 1888 (Ber. 21, 461) aufgestellt und eingehend begründet. Sie ist inzwischen durch alle folgenden Arbeiten über Cineol, Terpin und dahin gehöriges bestätigt worden. Da man diesen Thatbestand jetzt zu ignoriren beliebt, so sehe ich mich veranlasst, ihn hier ausdrücklich festzustellen. Ob auch eines der, der Cineolformel nachgebildeten Symbole mit Brückenbindung für die Körper der Campher- und Pinenreihe angenommen werden *muss*, wird erst die Zukunft zu entscheiden haben, insbesondere auch die Frage, ob eine Brückenformel der von Kanonnikoff herrührenden Diagonal- oder Paraformel wirklich überlegen ist. Das bisherige Beobachtungsmaterial scheint mir hierzu noch nicht genügend.

Es schien zuerst nicht unmöglich, dass diese „potentiellen" Bindungen, über deren Natur nichts näheres bekannt war, sich mit dem optischen Verhalten der Benzolverbindungen vereinbaren liessen, dass also eine sog. centrisch potentielle und eine äthylenische Bindung spectrometrisch äquivalent sein könnten. Eine experimentelle Prüfung war nach dem bisher eingeschlagenen Verfahren nicht durchführbar, weil Substanzen, in denen nur eine oder zwei solcher potentiellen Bindungen anzunehmen wären — angenommen werden *müssten* — bisher nicht existiren. Die Prüfung ist aber jetzt auf einem anderen Wege ermöglicht worden.

Das bisher einzig anwendbare Verfahren bestand in der Vergleichung der beobachteten Molekularrefraction und -dispersion mit der aus der empirischen Zusammensetzung der Körper berechneten Summe der atomistischen Werthe. Da die spectrometrischen Incremente der sog. mehrfachen Bindungen bekannt sind, da ferner die Ringschliessung durch einfache Verkettungen sich als optisch indifferent erwiesen hat, so konnte in jedem Falle festgestellt werden, ob und wie viele mehrfache Bindungen und wie viele einfache Ringschliessungen vorliegen. Das neu gewonnene Beobachtungsmaterial gestattet es nun aber, die Frage nach der Constitution des Benzols auch ohne jede Berücksichtigung der atomistischen Refraction und Dispersion und etwaiger Incremente zu untersuchen und dadurch auch anderweitige Hypothesen, insbesondere die centrisch potentielle zu prüfen.

Durch Zusammenstellung der Dichte, des Molekularvolumens, der Brechungsindices, der specifischen und molekularen Refraction und Dispersion der folgenden Körper in der angegebenen Reihenfolge:

Benzol	C_6H_6
Dihydrobenzol . .	C_6H_8
Tetrahydrobenzol .	C_6H_{10}
Hexahydrobenzol .	C_6H_{12}
Hexan	C_6H_{14}
Hexylen	C_6H_{12}
Diallyl	C_6H_{10}
Dipropargyl . . .	C_6H_6

hat sich nämlich ergeben, dass bei denjenigen Uebergängen,

bei welchen eine grundsätzliche Aenderung in der Constitution zweifellos stattfindet, eine sprunghafte Aenderung aller obengenannten physikalischen Zustandsäusserungen erfolgt. Also erstens beim Uebergang von Dipropargyl in Diallyl, in welchem Falle sämmtliche Acetylenbindungen in Aethylenbindungen verwandelt werden, dann weiter beim Uebergang von Hexan in Hexahydrobenzol, wo die aliphatische Kette zu einem Ringe geschlossen wird. Beim Uebergang von Dihydrobenzol zu Benzol findet aber bei keiner einzigen jener physikalischen Eigenschaften eine sprunghafte Aenderung statt, ebenso wenig wie bei der Umwandlung von Diallyl in Hexylen und von Hexylen in Hexan, oder von Hexahydrobenzol in Tetra- und weiter in Dihydrobenzol. Eine sprunghafte Aenderung in der Constitution auch bei dem Uebergang von Dihydrobenzol in Benzol anzunehmen, ist man hiernach in keiner Weise berechtigt.

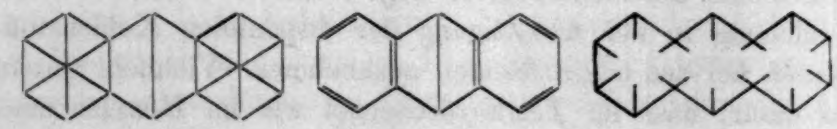
Hält man sich streng an die Thatsachen, so bleibt hiernach nur der eine Schluss übrig, dass bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol sich der Art nach dieselbe Aenderung der Constitution fortsetzt, wie sie sich auch continuirlich bei dem Uebergang des Hexahydrobenzols in die Tetra- und Dihydroverbindung, oder bei der Umwandlung von Hexan in Hexylen und weiter in Diallyl vollzieht. Da sich nun Tetra- und Dihydrobenzol in ihrem gesammten chemischen Verhalten — und auch im physikalischen — vom Hexylen und Diallyl durch nichts unterscheiden, so liegt keinerlei Grund vor, eine Abweichung in der Absättigung der disponiblen Kohlenstoffvalenzen bei den beiden Reihen anzunehmen. Vielmehr spricht alles dafür, dass im Tetrahydrobenzol wie im Hexylen eine, und im Dihydrobenzol wie im Diallyl zwei äthylenische Bindungen vorhanden sind, wie es auch der Entdecker der partiell hydrirten Benzolverbindungen, v. Baeyer, angenommen hat. Die Continuität im ganzen physikalischen Verhalten bei der stufenweisen Abspaltung von Wasserstoff vom Hexan bis zum Diallyl einerseits, vom Hexahydrobenzol bis zum Benzol andererseits, führt demnach nothwendig auch zu einer Continuität der Constitutionsänderung in beiden Reihen. Das Benzol muss hiernach ebenfalls Aethylenbindungen enthalten, und zwar drei solcher, wenn das Dihydrobenzol zwei und das Tetrahydrobenzol eine enthält.

Die Annahme, dass drei diagonale effective, oder drei centrale potentielle Bindungen im Benzol dieselbe physikalische Wirkung hervorbringen könnten wie drei Aethylenbindungen, wäre ganz willkürlich und der thatsächlichen Discontinuität bei notorischen sprungweisen Constitutionsänderungen direct widersprechend.

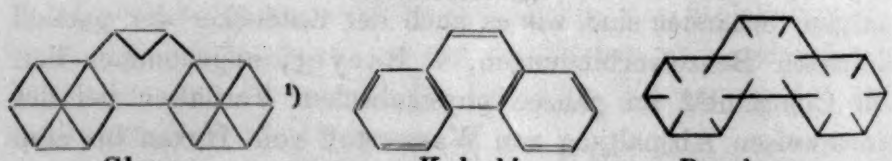
Die Diagonalformel in der ihr neuerdings von Claus gegebenen Interpretation erscheint in der Anwendung auf das Benzol selbst und die einkernigen aromatischen Verbindungen nicht sehr wesentlich verschieden von der Armstrong-von Baeyer'schen centrischen Formel. Der Unterschied ergiebt sich erst deutlich bei der Ausdehnung der beiderseitigen Auffassungen auf die mehrkernigen Systeme, wie das Naphtalin u. s. w. Die centrische Formulirung, wie sie hier von Bamberger eingeführt worden ist, unterscheidet sich auffallend und principiell von der Claus'schen.

Eine nachträgliche Durchsicht der Litteratur hat nun ergeben, dass in Bezug auf die polycyclischen Gebilde bereits einige Thatsachen vorliegen, welche eine physikalische Prüfung der Constitutionshypothesen auch hier ermöglichen. Es sind dies nämlich refractometrische Bestimmungen des Anthracens und Phenanthrens. Diesen Körpern kämen, entsprechend den Auffassungen von Bamberger, Claus und Kekulé folgende Formeln zu:

Anthracen.



Phenanthren.



[1])

Claus Kekulé Bamberger.

[1]) Nach Claus wäre seine Naphtalinformel

eigentlich so zu schreiben .

Dieser letzteren ist denn auch die obige Phenanthrenformel nachgebildet.

Man sieht, dass sowohl nach der Annahme von Bamberger, wie nach derjenigen von Claus Anthracen und Phenanthren nur stellungsisomere Verbindungen wären, nach der Kekulé'schen Hypothese aber sättigungsisomere. Nun besitzen aber erfahrungsgemäss stellungsisomere Körper annähernd gleiche Molekularrefraction, sättigungsisomere aber verschiedene, und zwar der Art, dass die Molekularrefraction derjenigen Substanz stets die grössere ist, welche eine grössere Anzahl mehrfacher, z. B. äthylenischer Bindungen enthält.

Die Bestimmungen der Molekularrefraction der beiden Körper rühren von Gladstone her[1]) und beziehen sich nicht auf die geschmolzenen Substanzen, sondern auf Lösungen. Der Grad der Genauigkeit ist aus den unvollständigen Angaben nicht ersichtlich, auch lassen sich die in Bezug auf die ältere Constante $(n-1)\frac{P}{d}$ mitgetheilten Werthe aus demselben Grunde nicht umrechnen auf die hier benutzte $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$. Für Anthracen folgt aus den Angaben die Molekularrefraction gleich 100, für Phenanthren gleich 108,3.

Wenn auch diese Zahlen allem Anschein nach nur als ziemlich grobe Näherungswerthe gelten können, so geht doch aus ihnen zur Genüge hervor, dass die beiden Körper wesentlich verschiedene Molekularrefraction besitzen, und dass dieselbe beim Phenanthren die grössere ist. Dieser Befund ist aber hier hinreichend und Ausschlag gebend. Denn es geht daraus hervor, dass weder die Bamberger'sche noch die Claus'sche Formulirung den spectrometrischen Thatsachen entspricht, während dieselben mit der Kekulé'schen Hypothese in Uebereinstimmung sind. Das bildet aber eine Bestätigung der bei dem Hydrirungsvorgange bereits festgestellten physikalischen Erscheinungen.

Die dort erhaltenen Resultate lassen sich nun ferner auf dem früher allein gangbaren Wege controlliren, d. h. durch Vergleichung der beobachteten molekularen Refractionen und Dispersionen mit den aus den empirischen Formeln berechneten Summen der atomistischen Refraction und Dispersion. Es ergiebt sich alsdann, dass, wie im Benzol drei, im Dihy-

[1]) J. H. Gladstone, Chem. Soc. 31, 5 (1870), 45, 248 (1884).

drobenzol zwei, im Tetrahydrobenzol eine und im Hexahydrobenzol keine Aethylenbindungen enthalten sind, und dass in allen diesen Körpern eine, und zwar nur eine Ringschliessung vorkommt, die optisch indifferent ist. Ferner zeigt sich, dass die sättigungsisomeren Körper Hexahydrobenzol und Hexylen, C_6H_{12}, Tetrahydrobenzol und Diallyl, C_6H_{10}, Benzol und Dipropargyl, C_6H_6, allemal verschiedene Refraction und Dispersion bewirken, wie es die Theorie verlangt, und dass die jedesmaligen Differenzen den theoretischen annähernd entsprechen.

Beide Prüfungsverfahren: erstens die Vergleichung der unmittelbaren Experimentalwerthe der verschiedenen physikalischen Constanten in der auf- und absteigenden Hydrirungsreihe von Glied zu Glied, und zweitens die Zusammenstellung der beobachteten Molekularrefraction und -dispersion mit der aus der Zusammensetzung berechneten in jedem einzelnen Falle, führen demnach zu demselben Ergebniss: dass von allen für das Benzol aufgestellten Structurformeln die Kekulé'sche die einzig anwendbare ist. Dass diese ganz verschiedenen Prüfungsmethoden das nämliche Resultat liefern, ist offenbar von grosser Bedeutung. Denn man wird, wo nur die eine derselben benutzt werden kann, auch das beschränktere Verfahren als hinreichend und das Ergebniss als zuverlässig betrachten dürfen.

Bei der Phtalsäure, von welcher v. Baeyer annimmt, dass sie den desmotropen Benzolkern, mit drei Diagonalbindungen, enthält, war vor der Hand nur der eine der beiden Wege gangbar, nämlich die Vergleichung der beobachteten spectrometrischen Constanten mit den aus der Zusammensetzung berechneten Werthen. Hierbei ergab sich, dass der flüssige Aethylester der Phtalsäure sich dem Benzol in seinem gesammten spectrometrischen Verhalten anschliesst und drei Aethylenbindungen, nicht Diagonalbindungen enthält. Zu derselben Schlussfolgerung führen auch meine früheren Bestimmungen bei dem Phtalylchlorid[1]), ferner bei der Benzoësäure und überhaupt bei allen bisher optisch untersuchten Benzolderivaten.[2])

---

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. **235**, 1 (1886).

[2]) J. W. Brühl, das. **200**, 139 (1880); Z. physik. Chem. **1**, 307 (1887).

Benzol und Phtalsäure sind daher sicher nicht Repräsentanten desmotroper Ringsysteme, sondern sie leiten sich von dem gleichen Kern ab, und zwar von demselben, welchen v. Baeyer in der Hydroxylform des Phloroglucins annimmt. Die Ansicht, „*dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt*“, wird durch das spectrometrische Verhalten nach allen bisherigen Erfahrungen auf das bündigste widerlegt.

Wenden wir uns nun zu den Ergebnissen der thermochemischen Untersuchungen.

Dass Benzol, Phtalsäure — und auch Terephtalsäure — nicht tautomere, sondern Ringsysteme ein und derselben Art enthalten, wie es aus den spectrometrischen Untersuchungen sich ergiebt, wird durch die thermochemischen Befunde auf das bestimmteste bestätigt. Denn nach den Beobachtungen von Stohmann ist der thermische Effect der successiven Hydrirung des Benzols, der Phtalsäure und auch der Terephtalsäure ein vollkommen gleicher, was nur möglich ist bei einer gleichen Constitution des Benzolkerns in allen drei Fällen.

Ueber die Art dieser Constitution sind nun freilich Stohmann und ich ganz verschiedener Ansicht. Aus seinen thermochemischen Untersuchungen über die Hydrirung der Ringsysteme zieht jener Forscher den Schluss: „Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein.“[1]) Er spricht es zwar nicht direct aus, dass seine Versuche die Gegenwart von drei Diagonalbindungen bestätigen, da er aber auf derselben Seite ausdrücklich sagt: „*Die Ergebnisse der thermochemischen Forschung stehen daher im vollsten Einklange mit den von v. Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate*“, so ist die genannte Folgerung wohl unvermeidlich.

Ich werde im folgenden nachzuweisen versuchen, dass aus den thermochemischen Thatsachen weder die Gegenwart von diagonalen (oder von centrisch potentiellen) Bindungen, noch die Abwesenheit von drei gleichwerthigen Aethylenbindungen

---

[1]) F. Stohmann, Sächs. Akad. Ber. 1893, S. 484; dies. Journ. [2] 48, 453.

im Benzol, der Phtal- und Terephtalsäure, gefolgert werden darf, dass vielmehr die Thatsachen mit der Kekulé'schen Structurformel vollkommen vereinbar sind und derselben sogar zur schönsten Bestätigung dienen.

Bei der Schlussfolgerung, dass nach dem thermischen Verhalten drei gleichwerthige Doppelbindungen im Benzolkern nicht vorhanden sein könnten, stützt sich Stohmann lediglich auf die allerdings höchst merkwürdige Erscheinung, dass beim Uebergang der Hexahydro- zu den Tetrahydro- und Dihydroverbindungen eine gleichartige und continuirliche Aenderung der Wärmewerthe stattfindet, während bei der Bildung des Benzolkerns aus dem Dihydroprodukt in allen Fällen eine sprunghafte und discontinuirliche Aenderung der Wärmewerthe erfolgt.

Wir haben hier also die sehr auffallende und gewiss im hohen Grade interessante Erscheinung vor uns, dass der stufenweisen Umwandlung der Hexahydroverbindungen in Benzolverbindungen eine stufenweise und vom Beginn bis zum Ende continuirliche Aenderung im spec. Gew., im Molekularvolum, im specifischen und molekularen Refractions- und Dispersionsvermögen entspricht, während in der Verbrennungswärme bei dem Uebergang von den Dihydroverbindungen zu denjenigen des intacten Benzolkerns eine Discontinuität, ein Sprung erfolgt.

Allein diese sicher festgestellten Thatsachen nöthigen nicht etwa zu der Folgerung, dass die volumetrischen und die spectrometrischen Eigenschaften zu einer anderen oder gar entgegengesetzten Auffassung in Betreff der Constitution des Benzols führen als die thermochemischen. Ebenso wenig wäre durch jene Thatsachen die Anschauung zu begründen, dass die disponiblen Valenzen des Benzolkerns (und analoger Ringsysteme, wie Pyridin etc.) in einer Weise verwerthet sind, welche in der Mitte liegt zwischen der einfachen und der äthylenischen Bindungsweise (centrische Formel). Denn die Verbrennungswärmen und die übrigen physikalischen Eigenschaften sind gar nicht unmittelbar commensurabel, sie drücken an sich ganz verschiedene Dinge aus und eine Proportionalität ist keineswegs erforderlich, findet auch, wie zahlreiche Erfahrungen lehren, durchaus nicht allgemein, sondern nur unter bestimmten Bedingungen statt.

Die Verbrennungswärme ist erstens abhängig von der Zahl und Art der die Moleküle zusammensetzenden Atome, ferner aber von ihrer gegenseitigen Verkettung, von der räumlichen Configuration, von der Art und dem Grade der Absättigung der Valenzen, von den mannigfaltigsten Spannungsverhältnissen, kurz, sie ist der Ausdruck der Gesammtenergie eines Körpers. Die anderen physikalischen Eigenschaften sind dagegen Aeusserungen mehr beschränkter Art, vorzugsweise von gewissen Bedingungen, weniger von anderen abhängig: sie sind Ausdrücke von Theilenergien. Daher brauchen bei einer Reihe von Körpern verschiedene physikalische Constanten, wie z. B. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Löslichkeit, Refraction, Dispersion etc. nicht proportional zu sein und sie sind es auch in der That sehr häufig nicht und noch viel weniger ist die Proportionalität in Bezug jener Constanten zu den Wärmewerthen eine nothwendige.

Gelingt es nun, das thermische Maass der Gesammtenergie einer Reihe zusammengehöriger Körper durch geeignete Vergleichungen mit anderweitigen Substanzen derart zu zerlegen, dass die Theilenergie einer bestimmten, die Constitution charakterisirenden Anordnung oder Bindungsweise der Atome ersichtlich wird, so muss das Endresultat übereinstimmen mit denjenigen Ergebnissen, welche aus den volumetrischen, spectrometrischen und sonstigen in dieser Beziehung massgebenden Eigenschaften abzuleiten sind. Ist die so ermittelte Constitution die wahre, so wird sie selbstverständlich auch mit der aus dem gesammten chemischen Verhalten sich ergebenden in Einklang stehen müssen.

Und eine derartige Zerlegung ist in der That bei den Benzolverbindungen ausführbar. Es handelt sich da zunächst um die Frage: ist überhaupt die Anwesenheit von Aethylengruppen hier möglich oder nicht, und dann weiter, wenn sie möglich ist, um die Erklärung der specifischen Eigenschaften der äthylenischen Bindungen in den aromatischen Körpern.

Beschränkt man sich in der Discussion der thermochemischen Verhältnisse bei der Hydrirung geschlossener Ringe nicht, wie es bisher geschehen ist, auf die Betrachtung der bei diesem Vorgange auftretenden durchschnittlichen Unterschiede der Wärmewerthe, sondern zieht man auch die

kleineren und anscheinend unwesentlichen Abweichungen in den Einzelwerthen bei Isomeren in Erwägung, indem man diese Untersuchung gleichzeitig auch auf die Gesammtheit der gegenwärtigen thermochemischen Erfahrungen auf anderen Gebieten, bei den olefinischen und aliphatischen Körpern, ausdehnt, so kommt man zu Ergebnissen, welche den Schlussfolgerungen Stohmann's durchaus nicht entsprechen, ja diesen geradezu entgegengesetzt sind. Es wird dann auch ersichtlich, woher der anscheinende Widerspruch in dem volumetrischen und spectrometrischen gegenüber dem thermochemischen Verhalten der Benzolverbindungen bei der Hydrirung rührt und der Widerspruch verschwindet, die Störung wird zur Bestätigung des allgemeinen Zusammenhanges der Erscheinungen.

Für das spectrometrische Verhalten der Körper, und wie es scheint auch für das volumetrische, kommt zunächst die Aetherdichtigkeit der intramolecularen Zwischenräume in Betracht, die *vorzugsweise* von der *Art* der vorhandenen Bindungen — einfache oder sogenannte mehrfache und wie viele jeder Art — abhängig ist. Die nähere Beschaffenheit dieser Beziehungen, „Bindungen" genannt, ihre Festigkeit, ihre relative Stellung zu bestimmten Atomgruppen kommt erfahrungsgemäss erst in zweiter Linie zur Geltung und ist in der Regel von untergeordneterem Einfluss.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse in thermochemischer Beziehung. Festigkeit der Bindungen, Spannungen und andere constitutive Einflüsse sind hier von grosser, ja oft von Ausschlag gebender Bedeutung.[1]) Die Bindungsweise des Sauerstoffs in den Alkylenoxyden, C—C, und in den Aethern,

C—O—C, optisch nicht zu unterscheiden, ist thermodynamisch gänzlich verschieden. Dasselbe gilt in Bezug auf die Kohlenstoffverkettung. Hier zeigt sich zunächst, ebenfalls im Gegensatz zu den spectrometrischen Erfahrungen, dass die einfache Kohlenstoffbindung thermisch durchaus nichts constantes darstellt, dass sie im hohen Grade von der Stabilität der Körper, von sogenannten Spannungszuständen abhängt, zum Beispiel im Trimethylen ein ganz anderes Wärmeäquivalent besitzt als in

[1]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 650 u. 657 (1891); **25**, 1952 u. 2638 (1892).

den Hexamethylenverbindungen und auch ein anderes als in den Tetra- und Pentamethylenverbindungen. Einfache Kohlenstoffverkettungen können sich unter Umständen thermisch von einander mehr unterscheiden, als einfache von äthylenischen. In chemischer Beziehung findet bekanntlich ähnliches statt, wie es die nämlichen, oben angeführten Beispiele illustriren, und im Anthracen und Phenanthren, heterogen wie wir sahen in spectrometrischer Beziehung, tritt uns ein Fall entgegen, wo eine einfache (Para-) Bindung und eine äthylenische sich chemisch, und wie wir sehen werden, auch thermodynamisch fast ganz gleich verhalten.

Aber auch äthylenische Bindungen können thermisch unter einander sehr stark abweichen, ja, hier ist die Differenzirung sehr allgemein und die Grenzen der Schwankungen noch weiter. Diese Thatsache ist, zum Theil wenigstens, lange bekannt, allein man hat sie wenig beachtet und Nutzanwendungen niemals daraus gezogen. Und doch liegt gerade in diesem Umstande die Erklärung für das oft so verschiedenartige chemische Verhalten und den Grad der Stabilität der verschiedenen äthylenische Gruppen enthaltenden Körper. Manche derselben vereinigen sich leicht mit Wasserstoff, mit Halogen, mit Halogenwasserstoff etc., manche wieder schwer und mit dem einen oder anderen Reagens auch gar nicht, manche sind äusserst beständig, manche wieder äusserst labil. Dass der verschiedene, in dem Wärmeäquivalent messbare Energieinhalt der verschiedenen Aethylenbindungen hierbei die Hauptrolle spielt, kann gar nicht bezweifelt werden. Dass energiereiche Aethylengruppen reactionsfähiger und auch labiler — umlagerungs- und wanderungsfähiger — sein müssen als energieärmere, liegt auf der Hand.

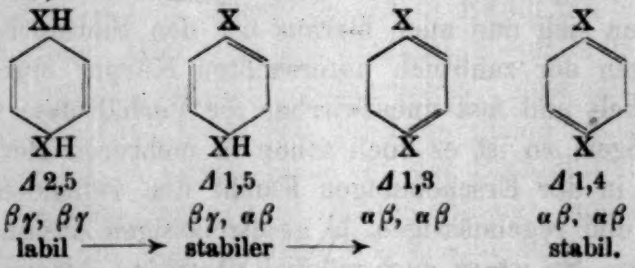
So mannigfaltige und in allen Spielarten variirende Erscheinungen sich nun auch hieraus bei den thermochemischen Beziehungen der zahlreich untersuchten Körper ergeben und so verwickelt und fast unentwirrbar die Verhältnisse sich darstellen mögen, so ist es doch schon in mehreren Beziehungen gelungen, in der Erscheinungen Flucht den ruhenden Pol zu erkennen und regelmässigen, ja gesetzmässigen Zusammenhang aufzufinden. So ist es auch möglich geworden, hinsichtlich der Wechselbeziehungen zwischen dem thermischen Energieäqui-

valent der Aethylengruppe und der Gesammtconstitution der Molekel gewisse regelmässige Erscheinungen nachzuweisen, und wenn auch in diesem Gebiete noch sehr viel zu thun übrig bleibt, so hat doch bereits das gegenwärtige Beobachtungsmaterial in nutzbringender Weise verwerthet werden können. Der hauptsächliche Gewinn der Erkenntniss dieses Zusammenhanges besteht eben in einer Klärung der Eigenart des Benzolkerns und in der Aufdeckung der Ursachen des specifischen chemischen Charakters der aromatischen Verbindungen, sowie ihres vermeintlich gegensätzlichen optischen und thermischen Verhaltens.

Es ist bekannt, dass die ungesättigten Fettsäuren, in welchen die negative Carboxylgruppe zur Aethylenbindung in der $\beta\gamma$-Stellung sich befindet, unbeständig sind und durch Verschiebung der Aethylenbindung in die $\alpha\beta$-Stellung in stabilere Gebilde übergehen. So existirt von den zwei möglichen Crotonsäuren bisher überhaupt nur die eine, stabilere, $\alpha\beta$-Verbindung:

$$\underset{\gamma}{CH_3}-\underset{\beta}{CH}=\underset{\alpha}{CH}-CO_2H \qquad \underset{\gamma}{CH_2}=\underset{\beta}{CH}-\underset{\alpha}{CH_2}-CO_2H.$$

Ganz analoge Verhältnisse hat nun v. Baeyer auch bei den partiell hydrirten Benzoldicarbonsäuren nachgewiesen. Im allgemeinen sind diejenigen, in denen sich die Aethylenbindungen in der $\beta\gamma$-Stellung zum Carboxyl befinden, labil, und zwar um so labiler, wenn von zwei vorhandenen Aethylenbindungen beide in der $\beta\gamma$-Stellung sind. Diese Säuren lassen sich, wie die ungesättigten Fettsäuren, leicht umlagern und sie gehen in um so stabilere Complexe über, je mehr Aethylenbindungen in die $\alpha\beta$-Stellung rücken. Bei den stellungsisomeren Dihydroterephtalsäuren z. B. hat v. Baeyer folgende Beziehungen festgestellt:[1])



[1]) X = CO_2H.

Die stabilisirende $\alpha\beta$-Stellung der Aethylenbindung zur negativen Gruppe ist übrigens keineswegs auf das Vorhandensein der Carboxylgruppe beschränkt. Andere negative Complexe können ebenso wirken. Wird z. B. das negative Phenylradical C_6H_5 mit dem ungesättigten Rest C_3H_5 verbunden, so kann die Aethylengruppe des letzteren zu dem Phenyl ebenfalls in $\beta\gamma$- oder in $\alpha\beta$-Stellung sein:

$$\underset{\alpha}{C_6H_5}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH}=CH_2 \qquad\qquad C_6H_5-\underset{\alpha}{CH}=\underset{\beta}{CH}-\underset{\gamma}{CH_3}.$$

Körper der ersteren Art (Allylverbindungen) sind nun stets labil und umlagerungsfähig zu Gebilden der zweiten Kategorie (Propenylverbindungen).

Dass ausser der gegenseitigen Entfernung der Aethylen- und anderweitiger Gruppen noch weitere Bedingungen für die Stabilität der Körper maassgebend sind, ergiebt sich daraus, dass Verbindungen von dem Typus der Maleïnsäure im allgemeinen labiler sind als die von dem Typus der Fumarsäure. Hier ist offenbar der gegenseitige Abstand der Carboxyle von einander, überhaupt die räumliche Configuration wesentlich.

Die geometrischen Einflüsse machen sich insbesondere auch in Bezug auf die Abhängigkeit der Stabilität von der Symmetrie des Molekularbaues geltend. Der Grundsatz, dass die symmetrievollere Molekel ceteris paribus stabiler ist als die weniger symmetrische, wird gegenwärtig wohl ziemlich allgemein angenommen. Er bewährt sich z. B. auch bei den Dihydroterephtalsäuren und veranschaulicht es, weshalb von den beiden $\alpha\beta$-, $\alpha\beta$-Verbindungen die Δ 1,4 die stabilere ist, ja überhaupt die stabilste von allen vier stellungsisomeren Dihydroterephtalsäuren, welche sämmtlich in die Δ 1,4-Säure überführbar sind. Denn bei dieser ist ausser der stabilisirenden $\alpha\beta$-, $\alpha\beta$-Stellung auch die ebenmässigste Vertheilung der Massen um den Schwerpunkt der Molekel, also die vollkommenste Symmetrie erkennbar.

Da nun bei ein und demselben Körper mehrere der hier erwähnten und wohl noch anderer Einflüsse gleichzeitig zur Geltung kommen können, so ist die Resultante: der Grad der Beständigkeit der Gesammtmolekel und ihr Energieinhalt nicht nur a priori schwer vorauszusehen, sondern auch allein aus chemischen Reactionen, für welche hier der eine und dort der

andere Umstand massgebender sein kann, nicht immer sicher feststellbar. In solchen Fällen wird die Kenntniss der thermischen Energieäquivalente der Körper von grossem Werthe, und es wird sich z. B. dadurch nachweisen lassen, ob und warum die Aethylengruppe in dem einen Körper labiler ist als in dem anderen.

Die vorher erwähnten Beziehungen zwischen der Stabilität und der Constitution der Verbindungen lassen sich nun glücklicher Weise bereits jetzt zum guten Theil auch thermisch verfolgen, und zwar hauptsächlich auf Grund der ausgezeichneten Arbeiten Stohmann's. Es ergiebt sich da ein weit gehender Zusammenhang zwischen chemischen und thermischen Beziehungen, welcher auf bisher dunkle Erscheinungen ein neues Licht wirft und geeignet ist, in Zukunft noch sehr werthvolle Aufschlüsse zu liefern.

Es hat sich nämlich ergeben, dass von isomeren ungesättigten Verbindungen, die in einander überführbar sind, die labilere, umlagerungsfähigere, stets eine grössere Verbrennungswärme besitzt, also auch den Aethylenbindungen in diesem Falle die grössere Wärmeenergie zukommt. Dies findet sowohl im Falle eines weiteren Abstandes der Aethylengruppe von einem negativen Radicale statt, als auch bei räumlichen Isomerieursachen und insbesondere erweist sich die Wärmeenergie der Aethylenbindung ebenso wie der Grad ihrer Labilität von dem Ebenmaass des Molekularbaues abhängig bei den ringförmigen Systemen. Alles das lässt sich bei den hydrirten Benzoldicarbonsäuren sehr schön verfolgen.

Bei der Umwandlung der Dihydroverbindungen in diejenigen des intacten Benzolkerns vollzieht sich nun ein notorischer Wechsel in den Stabilitätsverhältnissen, welcher weit beträchtlicher ist, als der Unterschied in der Stabilität der Dihydro- und der Tetrahydroverbindungen oder der Unterschied, den isomere Dihydro- und Tetrahydroproducte unter einander zeigen. Hieraus ergiebt sich nun auf Grund der oben erwähnten Erfahrungen mit Nothwendigkeit, dass beim Uebergang der Dihydroverbindungen in Benzolkörper eine sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe erfolgen *muss*, verschieden von den Aenderungen, welche bei dem Uebergang von Hexa- in Tetra- und von Tetra- in Dihydroproducte stattfinden.

Diese Erscheinung wiederspricht keineswegs der Gegenwart von drei Aethylenbindungen im Benzol, steht vielmehr mit einer solchen Annahme in vollkommenem Einklang. Denn die Aethylenbindungen im Benzol müssen, eben weil sie, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls viel beständiger sind als diejenigen der hydrirten Derivate, auch eine wesentlich andere, und zwar eine geringere Wärmeenergie besitzen.

Die Differenz zwischen der Verbrennungswärme der Dihydro- und der intacten Benzolverbindungen muss somit nothwendig beträchtlich grösser sein als die Differenzen zwischen den Wärmewerthen der Hexahydro- und Tetrahydro-, oder der Tetrahydro- und Dihydroderivate — was auch in der That das Resultat der Beobachtungen ist.

Der absolute Betrag des sprunghaften Wechsels der Wärmewerthe beim Uebergang der dihydrirten in Benzolkörper ist auch keineswegs, wie auf den ersten Blick scheinen möchte, ein abnormer, sondern es lässt sich zahlenmässig feststellen, dass er ungefähr so gross ist, wie er nach den anderweitigen Erfahrungen bei der Umwandlung labiler in stabilere Aethylenbindungen zu erwarten wäre — im Falle der Anwesenheit dreier Bindungen dieser letzteren Art im Benzol.

Das thermische Resultat der Hydrirung der Benzolverbindungen steht somit auch nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der volumetrischen und spectrometrischen Forschung. Im Gegentheil bestätigen sich die aus allen drei Untersuchungsmethoden abzuleitenden Schlussfolgerungen nicht nur vollkommen, sie ergänzen sich sogar in höchst willkommener Weise. Denn wir dürfen jetzt nicht allein mit um so grösserer Zuversicht die Kekulé'sche Benzolhypothese als wahrscheinlich betrachten, sondern wir haben nunmehr auch eine exacte, mechanische Erklärung für das eigenartige Verhalten der Benzolverbindungen.

Die Additionsvorgänge bei den aromatischen und bei den olefinischen Körpern beruhen auf *der Art nach* gleichen Bindungsverhältnissen und bestehen in beiden Fällen in der Lösung äthylenischer und Umwandlung in einfache Bindungen. *Der Grad der Festigkeit* der äthylenischen Bindungen ist aber in dem intacten Benzolkern im allgemeinen ein wesentlich grösserer, als in den hydrirten Abkömmlingen und in den olefinischen

Substanzen. Dieser Grad der Festigkeit ist überhaupt eine veränderliche Grösse und wechselt in den verschiedenen Klassen von Körpern, ja sogar innerhalb ein und derselben Klasse beträchtlich und von Fall zu Fall. Daher eben die verschiedene Additions- und Oxydationsfähigkeit der Benzolverbindungen im Vergleich mit den partiell hydrirten Derivaten und den olefinischen Verbindungen, innerhalb welch letzterer beider Categorien die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Körper gegen Oxydationsmittel, bei Additionsreactionen etc. ja ebenfalls bedeutende Unterschiede zeigt.

Die nächste Ursache dieser verschiedenen Widerstandsfähigkeit ist die durch die Wärmewerthe messbare verschiedene Energie der in äthylenischen Beziehungen stehenden Kohlenstoffatompaare. Je geringer die Wärmeenergie dieser Gruppen um so fester ihr Zusammenhalt.

Die auffallende Widerstandsfähigkeit der Benzolverbindungen, welche die hauptsächliche Veranlassung zur Anzweiflung der Kekulé'schen Benzolhypothese gegeben hat, erklärt sich vollkommen befriedigend durch die verhältnissmässig geringe Wärmeenergie der vorhandenen Aethylenbindungen.

Es ist also gerade das thermochemische Verhalten der aromatischen Körper, welches eine wesentliche Stütze für die constitutive Auffassung Kekulé's liefert, insofern es die scheinbare Anomalie in den chemischen Eigenschaften dieser Körper beseitigt, indem es ihre Ursachen enthüllt.

Wenn somit, meiner Ansicht nach, die Stohmann'schen Arbeiten in einer Weise zu interpretiren sind, welche der Schlussfolgerung, die dieser Forscher selbst aus seinen Untersuchungen gezogen hat, gerade entgegengesetzt ist, so wird das wesentlichste Verdienst dieser grundlegenden und bahnbrechenden Arbeiten hierdurch selbstverständlich nicht im geringsten gemindert. Er hat sich vielmehr in denselben ein Denkmal errichtet, dauernder als alle unsere vergänglichen Theorien. Sollte es mir gelingen, durch die vorliegende Abhandlung ein eindringenderes Interesse auch weiterer chemischer Kreise für diese ausserordentlich inhaltreichen und anregenden Untersuchungen Stohmann's zu gewinnen, so würde dies der Wissenschaft sicherlich zur Förderung gereichen.

Es bleibt uns nun in dieser allgemeinen Uebersicht noch übrig, die Argumente zu prüfen, welche v. Baeyer zur Annahme der Diagonalformel für die Phtalsäure veranlasst haben. Diese Argumente sind zweierlei Art und stützen sich auf das physikalische und auf das chemische Verhalten.

Die physikalischen Eigenschaften, welche der Prüfung unterzogen wurden, sind der Schmelzpunkt und die Wasserlöslichkeit der Phtalsäure und der Schmelzpunkt ihres Anhydrids, im Vergleich zu den entsprechenden Constanten, die für zwei Körper mit den hypothetischen Formeln

Δ 2, 4, 6

Δ 1, 3, 5

zu erwarten wären. Für diese beiden Verbindungen berechnet v. Baeyer die betreffenden Constanten durch Vergleichung derjenigen, welche für die isomeren Hexahydro-, Dihydro- und Tetrahydrophtalsäuren beobachtet wurden.

„Das Resultat dieser Berechnungen ist“ nach v. Baeyer, „dass die Phtalsäure andere Eigenschaften besitzt, als die sind, welche sich der Analogie nach für eine Substanz mit drei doppelten Bindungen erwarten lassen, und ferner, dass man zu verschiedenen Ergebnissen kommt, je nachdem man von einer Hydrosäure ausgeht, die eine einfache und die eine doppelte Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen enthält. — . . . . „die physikalischen Constanten der Phtalsäure liegen in der Mitte zwischen den beiden berechneten Zahlen.“[1])

Ohne hier auf die Frage näher eintreten zu wollen, ob in Erwägung unserer fast gänzlichen Unkenntniss bezüglich des Zusammenhangs zwischen chemischer Constitution und den Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnissen das von v. Baeyer eingeschlagene Verfahren geeignet ist, auch nur rohe Schätzungswerthe (als welche v. Baeyer seine Zahlen selbst bezeichnet) für die gewünschten Constanten zu liefern, glaube ich doch, dass sein Endresultat mit der Kekulé'schen Structurformel für die Phtalsäure keineswegs in Widerspruch steht, vielmehr mit derselben ganz gut vereinbar ist.

[1]) Ann. Chem. 269, 186 u. 187 (1892).

Die ältere, sog. starre Benzolformel Kekulé's ist, darüber kann eine Meinungsverschiedenheit kaum bestehen, allerdings nicht annehmbar, sondern, wenn überhaupt die Kekulé'sche, dann nur die sog. Oscillationsformel. Für die Phtalsäure stellen die obigen beiden Symbole die beiden Oscillationsphasen dar, und sie bilden zusammengefasst den Ausdruck für die Thatsache, dass es eben nur eine, nicht zwei Phtalsäuren oder anderweitige Orthosubstitutionsprodukte giebt. Die physikalischen Eigenschaften der Resultante, d. h. der wirklich existirenden Phtalsäure, sollten dann also das Mittel sein aus den Eigenschaften der beiden Wandlungsformen, und das gerade haben ja die ungefähren Berechnungen v. Baeyer's ergeben.

Der Uebergang der Hexahydrophtalsäure in Phtalsäure durch die Tetra- und Dihydrosäure ist, nach den erwähnten Berechnungen v. Baeyer's für die beiden hypothetischen isomeren Benzoldicarbonsäuren, nicht ein gleichmässig fortschreitender Process, sondern bei der Bildung der wirklichen Phtalsäure aus der Dihydrosäure findet — zufolge den gemachten Voraussetzungen — eine unerwartete Aenderung, ein „Sprung" in den Schmelzpunkten und den Löslichkeitsverhältnissen statt. Dieser Sprung ergiebt sich eben daraus, dass die bei der Phtalsäure beobachteten Eigenschaften ungefähr das Mittel bilden aus den für beide hypothetische Dicarbonsäuren berechneten. Wie das mittelst der Oscillationsformel in einfacher Weise zu deuten ist, haben wir soeben besprochen. Allein es reicht hier sogar die starre Kekulé'sche Benzolformel, wie sogleich ersichtlich sein wird, zur Erklärung vollkommen aus.

v. Baeyer schliesst dagegen, „dieser Sprung sei dem Umstande zuzuschreiben, dass die Kohlenstoffatome, welche in der Dihydrosäure nur mit den benachbarten in Verbindung stehen, im Moment der Benzolbildung auch mit den gegenüberstehenden in Beziehung treten. Hierdurch hören die doppelten Bindungen auf zu existiren, und es ändert sich demgemäss der chemische und physikalische Charakter der Substanz völlig." [1])

[1]) A. a. O. S. 187.

Diese Schlussfolgerung halte ich für gänzlich unzulässig. Sie ist ebenso wenig gerechtfertigt, wie die analoge Stohmann's, dass der Benzolkern nicht drei Aethylenbindungen enthalten könne, weil beim Uebergang von den Dihydroverbindungen zu den Benzolverbindungen ein Sprung in den Wärmewerthen stattfinde. Von beiden Autoren wird eben der Umstand gar nicht in Betracht gezogen, dass die Aethylenbindungen im intacten Benzolkern einen der *Art* nach gleichen, der *Intensität* nach aber wesentlich verschiedenen Charakter als die Aethylenbindungen in den hydrirten Derivaten besitzen können, ja sogar in letzterer Hinsicht besitzen *müssen*, wie sich aus den veränderten Stabilitätsverhältnissen nothwendig ergiebt.

Falls also ein solcher Sprung in den Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen wirklich existiren sollte, wie es v. Baeyer auf Grund seiner Berechnungen, die sich freilich auf keineswegs einwandfreie Voraussetzungen stützen[1]), annimmt, so würde derselbe durch die Aenderung der Stabilitätsverhältnisse der Aethylenbindungen bei dem „Benzolwerden" in ebenso befriedigender Weise seine Erklärung finden können, wie es in thermochemischer Beziehung der Fall ist. Ein Argument gegen die Anwesenheit von drei Aethylenbindungen könnte dieser etwaige Sprung also keineswegs abgeben. Noch weniger liesse er sich zu Gunsten von Parabindungen oder von centrischen begründeter Weise verwerthen.

Auch diejenigen Schwierigkeiten, welche nach v. Baeyer der Kekulé'schen Hypothese aus dem *chemischen* Verhalten der Phtalsäure und ihrer Hydroprodukte zu erwachsen scheinen, lassen sich bei anderweitiger Betrachtungsweise ungezwungen beseitigen.

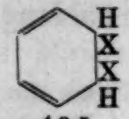
v. Baeyer vergleicht die Phtalsäure mit ihren Hydroderivaten in Bezug auf die Art der Anhydridbildung und auch

[1]) Es sei nur beispielsweise hervorgehoben, dass die Einführung einer *dritten* Aethylenbindung (Δ 4) in die Δ 2,6 Dihydrosäure nach v. Baeyer die physikalischen Eigenschaften in gleicher Weise ändern soll, wie die Einführung einer *ersten* Aethylenbindung (Δ 4) in die Hexahydrosäuren. Warum nun in diesen durchaus nicht analogen Fällen der Effect der nämliche und nicht vielleicht ein gänzlich abweichender sein sollte, ist keineswegs einleuchtend.

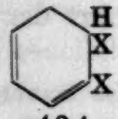
hinsichtlich der Verseifbarkeit der Anhydride und findet beträchtliche Unterschiede. Namentlich liefert die Phtalsäure schwerer ein Anhydrid als die Hydrosäuren mit einer doppelten Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen, dagegen leichter als diejenigen Säuren, in welchen einfache Bindung der α-Kohlenstoffatome stattfindet. Bei der Phtalsäure entspricht daher nach v. Baeyer „die Beziehung zwischen den α-Kohlenstoffatomen weder einer doppelten noch einer einfachen Bindung, sondern steht in der Mitte zwischen beiden.“[1]) Da dies nun mit der Kekulé'schen Oscillationsformel für die Phtalsäure in vollkommener Uebereinstimmung ist, so kann es schon aus diesem Grunde als Argument für eine andere, z. B. für die Diagonalformel von keinem Gewicht sein. Erwägt man ferner, dass die Aethylenbindungen in der Phtalsäure, wenn solche überhaupt darin vorhanden, wie schon erwähnt, einen anderen Stabilitätsgrad besitzen, als in den Hydroprodukten, der in der That in der Mitte liegt, zwischen dem der olefinischen Aethylenbindung und der einfachen Kohlenstoffbindung, so kann das Verhalten der Phtalsäure gar nicht anders erwartet werden als es in der That ist.

Wichtiger erscheinen die anderen von v. Baeyer gegen die Kekulé'sche Phtalsäureformel vorgebrachten chemischen Argumente; ich glaube indessen, dass die Thatsachen sich auch hier anderweitig interpretiren lassen.

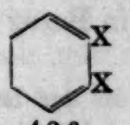
„Aus dem Verlauf der Reduction eines Benzolderivates kann man,“ nach den eigenen Worten v. Baeyer's[2]), „keinen Schluss auf die Constitution des Benzols ziehen.“ „Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkernes aus einem Hydroderivat Aufschluss über die Natur des Benzols geben.“[3]) Es liefern nämlich bei der Oxydation folgende Dihydrophtalsäuren Benzoësäure und Kohlensäure:



Δ 3,5



Δ 2,4



Δ 2,6

dagegen giebt:

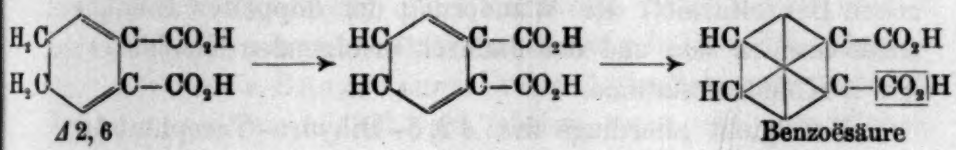
Δ 1,4

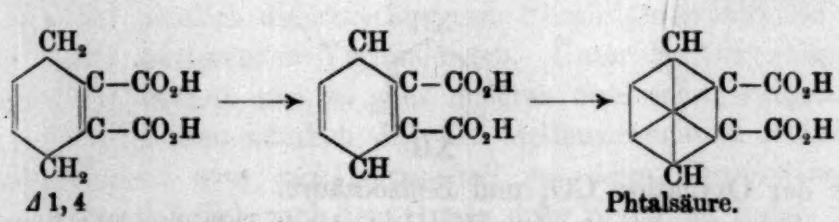
Phtalsäure.

[1]) A. a. O. S. 187. [2]) Das. S. 178. [3]) Das. S. 179.

Dieses ungleichartige Verhalten der Hydrosäuren wird durch v. Baeyer in der Weise zu erklären versucht, dass er annimmt, bei Abspaltung von Wasserstoffatomen, welche sich an α-Kohlenstoffatomen gebunden finden, erlitten diese α-Kohlenstoffatome eine Erschütterung, in Folge welcher Kohlensäure abgeworfen werde. Dies gilt für Δ 3,5 und Δ 2,4. In der Δ 2,6-Säure binden aber die zu den α-Kohlenstoffatomen paraständigen Kohlenstoffatome den oxydationsfähigen Wasserstoff, und die bei der Abspaltung desselben erfolgende Erschütterung der paraständigen Kohlenstoffatome übertrage sich auf die α-ständigen und bewirke daher hier ebenfalls das Abwerfen von Kohlensäure. Bei der Δ 1,4-Säure ist dagegen weder an den α-Kohlenstoffatomen, noch an den zu diesen paraständigen abspaltbarer Wasserstoff vorhanden, daher erfolge keine Erschütterung der α-Kohlenstoffatome und kein Abwerfen von Kohlensäure, also Bildung von Phtalsäure.

Der Vorgang wird für die beiden letzteren Fälle folgendermassen formulirt:

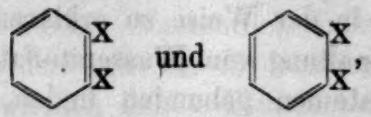




Die versuchte Erklärung des Vorgangs ist schon deshalb ungenügend, weil nicht einzusehen ist, weshalb von der Δ 2,6-Säure — und ebenso auch im Falle der Δ 3,5-Säure — sich nur $1CO_2$ loslöst und warum nicht $2CO_2$, da die Erschütterung jedes der beiden α-Kohlenstoffatome ganz genau dieselbe wäre. Nur bei Δ 2,4 ist es klar, dass unter obiger Annahme sich nur $1CO_2$, nicht $2CO_2$ abspalten kann.

Die Kekulé'sche Formel soll nun nach v. Baeyer dieses verschiedene Verhalten der Δ 2,6- und der Δ 1,4-Säure unerklärt lassen, und zwar aus folgenden Gründen:

Diese Formel liesse zwei isomere Phtalsäuren voraussehen:

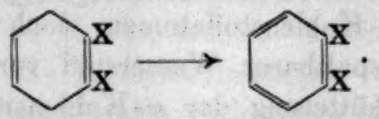


von denen die nach ersterem Schema zusammengesetzte als die bekannte angesehen wird.

Die zweite sollte nun aus der Δ 2,6-Dihydrosäure entstehen:

anstatt dessen entsteht jedoch Benzoësäure.

Die Δ 1,4-Dihydrosäure liefert aber Phtalsäure:



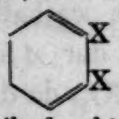
Die andere Phtalsäure scheint daher unbeständig und spontan in CO_2 und Benzoësäure zu zerfallen.

Dieser Zerfall würde dann (unter Annahme der Kekulé'schen Benzolformel) der Wanderung der doppelten Bindungen zuzuschreiben sein und der dadurch erfolgenden Erschütterung der α-Kohlenstoffatome.

Nun giebt allerdings die Δ 2,5-Dihydro-Terephtalsäure:

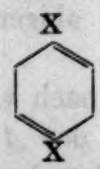
bei der Oxydation CO_2 und Benzoësäure.

Dagegen liefert aber die der Δ 2,6-Dihydro-Phtalsäure entsprechende Δ 1,4-Dihydro-Terephtalsäure bei der Oxydation keine Benzoësäure, sondern Terephtalsäure:



giebt Benzoësäure,

Δ 2,6-Dihydrophtalsäure



giebt Terephtalsäure.

Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure.

Da nun in letzterem Falle, unter Annahme der Benzolformel Kekulé's, ebenfalls eine Wanderung der doppelten Bindung erfolgen müsste, so kann dieses nicht die Ursache der Kohlensäure-Abspaltung sein.

Die Kekulé'sche Benzolformel eignet sich nach v. Baeyer aus diesen Gründen nicht zur Erklärung der Oxydationsvorgänge und „die Claus'sche Formel ist daher die einzige, welche die Bildung von Benzoësäure bei vorsichtiger Oxydation der Δ 2, 6-Dihydrophtalsäure erklärt“[1]), wie es das auf S. 229 gegebene Reactionsschema ausdrückt.

Die Beweisführung gegen die Kekulé'sche Hypothese stützt sich also darauf, dass die Δ 2,6-Dihydrophtalsäure bei der Oxydation Benzoësäure + CO_2, die isomeren Hydrophtalsäuren theils dieselben Produkte, theils aber Phtalsäure liefern, während die der Δ 2,6-Dihydro-Phtalsäure analoge Δ 1,4-Dihydro-Terephtalsäure nicht Benzoësäure, sondern Terephtalsäure giebt, eine isomere Dihydroterephtalsäure (Δ 2,5) dagegen Benzoësäure liefert.

Bei der Schätzung der Beweiskraft dieser Erscheinungen für oder gegen eine Constitutionsauffassung in Betreff des Benzolkerns hat aber v. Baeyer einen Umstand gänzlich ausser Betracht gelassen, und, wie mir scheinen möchte, einen sehr wesentlichen. Das sind nämlich die verschiedenen Stabilitätsverhältnisse der in Frage kommenden Verbindungen. Unter Berücksichtigung derselben kommt man zu ganz anderen Schlussfolgerungen.

Ordnet man nämlich die vier stellungsisomeren Dihydrophtalsäuren, *ohne sich irgend wie um deren Constitution zu kümmern*, lediglich nach dem Grade ihrer Stabilität, indem man mit *A* die labilste, mit *B* die daraus durch Umlagerung erhältliche stabilere und so fort, mit *D* also die stabilste Dihydrophtalsäure bezeichnet, und stellt man in gleicher Weise die ortsisomeren Dihydroterephtalsäuren in eine lediglich nach der Stabilität geordnete Reihe zusammen, die betreffenden Körper mit *A'*, *B'* u. s. w. bezeichnend, so hat man also die Stufenleiter:

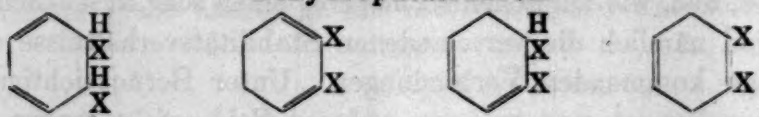
A	*B*	*C*	*D*	Dihydrophtalsäuren
labil →	stabiler →		stabil	
A'	*B'*	*C'*	*D'*	Dihydroterephtalsäuren.

[1]) A. a. O. S. 183.

Würde sich nun ergeben, dass bei der Oxydation diejenigen Glieder beider Reihen, welche die stabilsten sind, also *D* und *D'*, die entsprechenden Dicarbonsäuren liefern, während die labileren unter Kohlensäureabspaltung Benzoësäure geben, und zwar am leichtesten die labilsten, *A* und *A'*, so liegt es auf der Hand, dass in solchem Falle die verschiedene Stabilität der betreffenden Dihydrosäuren das verschiedene Verhalten bei der Oxydation bedingen würde und nicht in erster Linie die Constitution des entstehenden Benzolkerns, ebenso wenig wie die Constitution der Dihydrosäuren selbst, welche in der Phtalsäurereihe ja sicher eine andere ist als in der Terephtalsäurereihe. Insbesondere käme dann für die vorliegende Frage gar nicht in Betracht, ob der Benzolkern die Kekulé'sche oder die Claus'sche Structur besitzt, eben so wenig wie die Gegenwart von Aethylenbindungen oder von diagonalen (centralen) Bindungen in den Dihydrosäuren für das Problem von Bedeutung wäre.

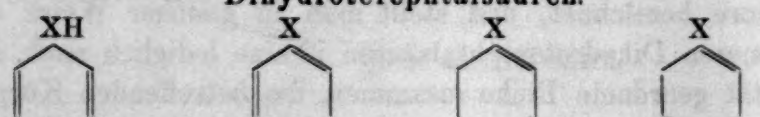
In der That verhalten sich nun die Sachen ganz so wie wir angenommen haben, was sich aus folgender Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse v. Baeyer's unmittelbar ergiebt:

Dihydrophtalsäuren.



Δ 3, 5	Δ 2, 6	Δ 2, 4	Δ 1, 4
labil	stabiler		stabil
am leichtesten oxydirbar	schwerer		
liefert Benzoësäure	do.	do.	liefert Phtalsäure

Dihydroterephtalsäuren.



Δ 2, 5	Δ 1, 5	Δ 1, 3	Δ 1, 4
labil	stabiler		stabil
am leichtesten oxydirbar	schwerer		
liefert Benzoësäure	?	?	liefert Terephtalsäure.

Ob die Δ 1,5- und die Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure bei der Oxydation ebenfalls Benzoësäure zu liefern vermögen, ist unbekannt, für die erstere zum mindesten ist es aber wahrscheinlich, da sie, wie die labilere Δ 2,5-Säure, Silbernitrat reducirt.[1])

Die beiden labilsten Dihydrosäuren, in der Phtalsäure- wie in der Terephtalsäurereihe, werden schon von Kupferacetat oxydirt, während dies Reagens gegen alle übrigen Dihydrosäuren wirkungslos ist.[2])

Die Constitution und der Grad der Labilität ist, wie eine Betrachtung der obigen Structurschemata zeigt, in beiden Reihen durchaus nicht correlativ. Dagegen zeigt sich in beiden, dass die labilsten Verbindungen auch die oxydabelsten sind und am leichtesten unter Kohlensäureabspaltung Benzoësäure liefern, die stabilsten aber am schwersten, und zwar zu den Dicarbonsäuren oxydirt werden.

Der verschiedene Grad der Stabilität der Gesammtmolekel in den verschiedenen Dihydrosäuren genügt also in der That vollkommen zur Erklärung des Oxydationsvorganges. Die labilsten Gebilde werden eben selbstverständlich bei jeder Art chemischen Eingriffs am stärksten erschüttert und werfen daher auch am leichtesten Kohlensäure ab. Insbesondere ist aber die Kenntniss der Constitution der Oxydationsproducte: Benzoësäure, Phtalsäure, Terephtalsäure, und die Kenntniss der Constitution des ihnen zu Grunde liegenden Benzolkerns zur Deutung dieses Oxydationsvorganges ganz entbehrlich und derselbe aus diesem Grunde für das genannte Constitutionsproblem von keiner entscheidenden Bedeutung.

Eine so reiche Fülle von höchst anregenden und für die Entwicklung unserer Wissenschaft ungemein fruchtbaren Entdeckungen die meisterhaften Untersuchungen v. Baeyer's über die Verbindungen des Benzols auch gebracht haben, in Bezug auf die Frage nach dem eigenartigen Wesen, nach der Structur des Benzolkerns haben sie eine bestimmte Antwort nicht gegeben. Dagegen haben erst sie das Material geschaffen, um das Problem von neuem auf physikalischem Wege zu bearbeiten und tiefer in dasselbe einzudringen, als es bisher möglich war.

---

[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. 251, 267 (1889).
[2]) A. a. O. 269, 151 (1892).

Es giebt keine einzige sicher festgestellte und zuverlässig zu interpretirende Erscheinung, welche der Kekulé'schen Benzolhypothese widerspräche — weder eine chemische, noch eine physikalische.

Nicht in Abrede gestellt werden soll es aber, dass die Diagonalformel, wie die centrisch potentielle, dem chemischen Verhalten des Benzols und seiner einkernigen Derivate ebenfalls Rechnung trägt und die Existenz nur eines Orthobisubstitutionsproductes sogar in einfacherer Weise darstellt als die Kekulé'sche Hypothese, welche hierzu der verdoppelten, sogenannten Oscillationsformel bedarf. Allein auf diesen Umstand ist kein entscheidendes Gewicht zu legen, denn das Einfachere ist bekanntlich nicht nothwendig das Richtigere.

Die centrisch potentielle Auffassung hat ihre grössten Erfolge unstreitig in den schönen Arbeiten Bamberger's über die Hydrirung mehrkerniger Ringsysteme gefeiert. Dass die von dem genannten Forscher aufgefundenen höchst merkwürdigen Thatsachen in der centrischen Formel des Naphtalins u. s. w. einen eleganten Ausdruck finden, soll gewiss nicht geläugnet werden, auch wollen wir es nicht bemänteln, dass in dieser Beziehung die Graebe-Erlenmeyer'sche Naphtalinformel und entsprechende der Kekulé'schen Hypothese entsprungene Schemata für die complicirteren Ringsysteme durch die centrische Auffassung in Bezug auf Sinnfälligkeit der bildlichen Darstellung übertroffen werden. Widerlegt ist aber hierdurch die Kekulé'sche Hypothese keineswegs, wie dies erst neulich von Marckwald[1]) näher ausgeführt wurde. In den mehrkernigen Ringsystemen ist nämlich die Oscillationsfähigkeit der gemeinsamen, äthylenisch verknüpften Kohlenstoffatome, wie die Formel

augenscheinlich ergiebt, wenn nicht aufgehoben (wie Marckwald, wohl nicht ganz zutreffend, sich ausdrückt), so doch mehr gehindert, als in den Tetrahydroderivaten oder in den einkernigen Benzolverbindungen. Die beiden Kerne des Naphtalins sind demnach keine eigentlichen Benzolkerne und hieraus

[1]) Marckwald, Ann. Chem. 274, 331 (1893).

können, wie Marckwald des näheren darlegt, die Beobachtungen Bamberger's auch auf Grund dieser Graebe-Erlenmeyer'schen Naphtalinformel ungezwungen gedeutet werden.

Ohne hier weiter auf gewisse Schwierigkeiten und Bedenken, welche auch die centrische Formulirung in chemischer Beziehung darbietet, eintreten zu wollen, darf man wohl auf fast allgemeine Zustimmung rechnen, indem man keine der drei hier discutirten Benzolhypothesen als chemisch bewiesen oder widerlegt bezeichnet.

Die centrische, wie die Diagonalformel sind aber physikalisch direkt als allen Erfahrungen widersprechend, also gegenwärtig unmöglich erwiesen, wenigstens in volumetrischer und spectrometrischer Beziehung. Thermodynamisch ist hier keine bestimmte Auskunft zu erhalten, insofern es bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntniss nicht zu ermitteln ist, wie sich ein Gebilde C_6H_6 mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen, oder mit drei centrisch potentiellen thermisch zu äussern hätte.

Dagegen wird die Kekulé'sche Benzolhypothese, chemisch allen übrigen ebenbürtig, sowohl durch das gesammte volumetrische und spectrometrische, als auch durch das thermodynamische Verhalten der Körper direct bestätigt, und zwar nur sie allein gegenüber allen anderen Hypothesen. Welcher von diesen daher der Vorzug gebührt, das ergiebt sich von selbst.

Dass aber die Beziehungen der Atome zu einander im Benzolkern, und die Eigenart dieses merkwürdigen Gebildes auch durch die Kekulé'sche Structurformel nicht in idealer und erschöpfender Weise ausgedrückt werden, ergiebt sich schon aus den zahlreichen Versuchen, etwas anderes, vermeintlich besseres an die Stelle zu setzen. Eine für die Darstellung in der Ebene ersonnene Structurformel kann eben bei einer so complicirten Molekel, wie sie uns im Benzol entgegen tritt, offenbar kein vollkommener Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse sein, und wenn schon Kekulé selbst zu dem Auskunftsmittel der Combination zweier Oscillationsphasen zu einem Gesammtbilde greifen musste, so erkannte er damit ausdrücklich die principielle Unzulänglichkeit der ebenen Structurformeln für das Benzol an und verwies auf die Nothwendigkeit einer räumlichen Anschauung. Die Richtigkeit

dieses Gedankens wird um so evidenter, je mehr sich unsere thatsächlichen Kenntnisse vertiefen.

Eine räumliche Vorstellung über das Gefüge des Benzols von, wie mir scheint, glücklichster Conception verdanken wir nun den originellen Forschungen eines jungen, der Wissenschaft leider viel zu früh entrissenen Denkers, nämlich den Arbeiten H. Sachse's[1]). Die Herstellung des Modells der Benzolmolekel, wie sie sich Sachse dachte, geschieht, indem man „an einem Octaëdermodell (aus Carton) zwei parallel liegende Dreiecke entfernt und auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder so befestigt, dass die ersteren die Grundflächen der aufsitzenden Tetraëder bilden. Die sechs Tetraëder stellen die sechs Kohlenstoffatome dar. An den freien Ecken hat man sich die Wasserstoffatome haftend zu denken."[2]) Die sechs Kohlenstoffatome befinden sich, wie eine Betrachtung dieses Modells ergiebt, nicht in einer Ringebene, sondern in zwei zu einander parallelen Ebenen, ebenso die Wasserstoffatome, zu je drei in einer Ebene. Ein Gebilde dieser Art, dessen Möglichkeit nicht nur, dessen Wahrscheinlichkeit sogar von Sachse mathematisch begründet worden ist, zeigt höchst bemerkenswerthe Eigenschaften. Es ist allseitig vollkommen symmetrisch, die stufenweise Hydrirung bis zum Hexamethylen bewirkt eine gleichmässige und continuirliche Verschiebung der Tetraëder, was mit der Continuität im volumetrischen und optischen Verhalten übereinstimmt. Während aber im Dihydro- und Tetrahydrobenzol normale, äthylenisch (durch Kantenbindungen) vereinigte Kohlenstoffatompaare sich mit den übrigen Kohlenstoffatomen in gewöhnlicher, einfacher Verkettung befinden (durch Eckenberührung), sind im Benzol selbst nur Kantenbindungen vorhanden. Diese Bindungsweise ist nur dem Benzol und den nichthydrirten, mehrkernigen, sechsgliedrigen Ringen (z. B. Naphtalin) eigenthümlich. Obwohl also bei dem Uebergang von Dihydrobenzol zu Benzol keine andere Bindungsverschiebung eintritt als bei der Umwandlung von Tetra- in Di- und von Hexa- in Tetrahydrobenzol, so ist

[1]) Ber. 21, 2530 (1888), 23, 1363 (1890); Z. physik. Ch. 10, 203 (1892), 11, 185 (1893).

[2]) Die nachstehenden Ausführungen wolle man an der Hand des Modells, welches zum Verständniss unbedingt nothwendig ist verfolgen.

doch im ersteren Falle die resultirende Molekel durch eine besondere Configuration charakterisirt, welche dieselbe von allen Hydroderivaten unterscheidet. Dieser Umstand ist wohl geeignet, den gesonderten thermodynamischen Effect der Umwandlung von Dihydro- in Benzolverbindungen zu deuten. Denn räumliche Configurationsänderungen, welche keine Aenderung der Bindungsverhältnisse (Sättigung) bewirken, sind eben, obwohl in der Regel spectrometrisch von untergeordnetem Effect und auch volumetrisch weit weniger wirksam als Sättigungsänderungen, auf andere physikalische Eigenschaften, und insbesondere auf die Verbrennungswärme, in der Regel von beträchtlichem Einfluss. Beispiel: Maleïnsäure, Fumarsäure. So erklärt sich auch die Discontinuität der Siedepunkte zwischen Dihydrobenzol und Benzol, welche v. Baeyer[1]) neuerdings constatirt hat.

Sachse nimmt an, dass periodische Bewegungen einzelner Kohlenstoffatome in seinem Benzolsystem nicht stattfänden, das System sich vielmehr nur als starres Ganze bewege. Diese Annahme halte ich nicht für strenge zutreffend. Denn wir dürfen uns doch wohl nicht vorstellen, was freilich sowohl die Structurformeln, als die Modelle vortäuschen, dass die Atome wie durch feste Bänder zusammenhangen. Die chemischen Valenzkräfte dürften vielmehr wohl von der Art der Gravitation sein, was die vollkommene Bewegungslosigkeit einzelner Atome im Molekularsystem ausschliesst.

Denkt man sich vielmehr im Sachse'schen Modell alle sechs Kohlenstoffatome periodische Oscillationen um eine Gleichgewichtslage ausführen, so haben wir in dem Sachse'schen System ein räumliches Gebilde vor uns, dessen Projection in die Ebene die Kekulé'sche Oscillationsformel darstellt. Wenn die durch das Modell ausgedrückte Configuration die wahre ist, so stellt also die Kekulé'sche Structurformel die thatsächlichen Verhältnisse, wie übrigens auch schon Sachse erkannte, so vollkommen dar, als es überhaupt mit Hülfe eines in die Ebene gelegten Structurbildes möglich ist, und diese Formel Kekulé's ist damit allen anderen Structurformeln vorzuziehen.

---

[1]) Ann. Chem. 278, 115 (1893).

Auch die interessanten Erscheinungen, welche von Bamberger bei der Hydrirung festgestellt worden sind, finden in jenem Modell ihre Rechnung. Das Naphtalin z. B. leitet sich von demselben ungezwungen ab, und man ersieht deutlicher wie aus der Graebe-Erlenmeyer'schen Formel, dass die verkuppelten Ringe durch die Erschwerung der Oscillation der gemeinsamen Kohlenstoffatome von dem isolirten Benzolring unterschieden sind.

Wozu unsere ebenen Structurformeln vor allem ganz unfähig sind, das ist zur Darstellung der verschiedenen Energie ein und derselben Bindungsart in den verschiedenen Körpern, und gerade diese variablen Energien bedingen die Eigenart gewisser Substanzen. Aus der Kekulé'schen Benzolformel an sich war daher eben so wenig wie aus irgend einer anderen vorauszusehen, dass bei der successiven Hydrirung gewisse physikalische Zustandsäusserungen eine continuirliche Aenderung erleiden, andere aber eine discontinuirliche. In der vorliegenden Abhandlung ist nicht allein diese Thatsache nachgewiesen, sondern auch eine Erklärung derselben angestrebt worden. Wenn die sprunghafte Aenderung der Wärmewerth-Differenzen und anderer physikalischer Kriterien beim Uebergang von Dihydrobenzol- in Benzolverbindungen mit der Kekulé'schen Structurformel im Widerspruch schien, so liegt dies daran, dass diese Formel eine Gleichheit der in ihr enthaltenen mit den olefinischen Aethylenbindungen vortäuscht, während eben die Energieverhältnisse in beiden Fällen nicht gleich sind. Wollte man die Energieverhältnisse durch Structurformeln ausdrücken, so müsste man für die äthylenische, wie auch für die einfache Kohlenstoffbindung u. s. w. bei jedem Körper ein anderes Zeichen einführen, oder wenigstens bei jeder Reihe zusammengehöriger Körper, was wohl kaum durchführbar sein würde.

Die räumlichen Modelle sind in dieser Hinsicht den Structurformeln entschieden überlegen und das Sachse'sche Benzolmodell insbesondere veranschaulicht das eigenartige chemische und physikalische Verhalten der aromatischen Körper in sehr eleganter Weise. Aber auch die Modelle sind keine vollkommenen, idealen Ausdrücke der thatsächlichen Verhältnisse. Denn wir legen in diese Modelle schon durch ihre

Starrheit etwas hinein, was in der Natur nicht vorhanden ist, und was vorhanden, wird gewiss nur unvollständig wiedergegeben.

Immerhin darf man sagen, dass die Summe aller bis jetzt vorliegenden chemischen und physikalischen Erfahrungen in Bezug auf die Benzolverbindungen durch das Sachse'sche Modell vollständiger ausgedrückt wird als durch irgend eine andere Vorstellung. Von allen Structurformeln aber ist die Kekulé'sche noch immer die der Gesammtheit der Thatsachen am besten entsprechende.

Damit ist zugleich die an die Spitze dieser Abhandlung gestellte Frage: Ist der intacte Benzolkern ein desmotropes Gebilde? beantwortet, und zwar verneinend beantwortet. Eine solche Desmotropie liegt, so weit die bisherigen Thatsachen reichen, bestimmt nicht vor.

III. Neue Beobachtungen.

In der volumetrisch und optisch zu untersuchenden Stufenleiter Benzol bis Hexan und dann abwärts bis Dipropargyl fehlten bisher die Glieder Dihydro-, Tetrahydro-, Hexahydrobenzol und Hexylen. Für das erste, zweite und vierte Glied und ferner noch für den Phtalsäureäthylester wurden die im vorliegenden Abschnitte angegebenen Experimentalwerthe bestimmt. Wie die entsprechenden Constanten des Hexahydrobenzols abgeleitet wurden, ist aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich.

Dihydrobenzol, C_6H_8.

Von diesem Präparate, welches ich, wie auch das folgende, Herrn von Baeyer verdanke, standen mir ca. 5 Grm. zur Verfügung. Die vollkommen farblose, zwischen 82°—84° bei 718 Mm. Druck übergegangene Substanz lieferte folgende Resultate:

Dichte:		Brechungsindices n bei 21,2°:		
d^{20}_4		Li	Hα	Na
0,8478		1,46855	1,46921	1,47296
$d^{21,2}_4$		Tl	H_β	H_γ
0,8466		1,47726	1,48258	1,49092
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,3291	0,3313	0,0129	26,33	26,51	1,03

Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}.

Es kamen ebenfalls gegen 5 Grm. zur Untersuchung. Die wasserhelle Flüssigkeit besass den Siedepunct 80°—81° bei 718 Mm. und gab nachstehende Zahlen:

Dichte:	Brechungsindices n bei 22,1°.		
d_4^{20}	Li	H_α	Na
0,8102	1,44185	1,44235	1,44507
$d_4^{22,1}$	Tl	H_β	H_γ
0,8081	1,44806	1,45184	1,45743

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma-\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$
0,3277	0,3294	0,0096	26,87	27,01	0,79

Die beiden vorstehenden Präparate sind nach geschehener volumetrischer und optischer Untersuchung von Herrn Stohmann zur Bestimmung der Verbrennungswärme benutzt worden.

Hexylen, C_6H_{12}.

Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, dargestellt aus β-Hexyljodid und alkoholischem Kali, wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mehrmals fractionirt. Der Hauptantheil, zwischen 68°—68,5° bei 747 Mm. übergegangen, lieferte nachstehende Constanten:

Dichte:	Brechungsindices n bei 23,3°:		
d_4^{20}	Li	H_α	Na
0,6825	1,39154	1,39196	1,39446
$d_4^{23,3}$	Tl	H_β	H_γ
0,6792	1,39724	1,40071	1,40590

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma-\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$
0,3506	0,3526	0,0110	29,45	29,61	0,92

Phtalsäureäthylester, $C_{12}H_{14}O_4$.

Ein von Kahlbaum bezogenes, sehr constant siedendes Präparat wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einer nochmaligen Fractionirung im Vacuum unterzogen, wobei unter 12 Mm. bei weitem die Hauptmenge scharf bei 172° überging. Unter dem Druck von 752,5 Mm. destillirte das Präparat bei 289° (F. i. D.).

Die optischen Messungen geschahen mittelst des Pulfrich'schen Totalreflectometers bei Lithium-, Natrium- und

Thalliumlicht. Die Brechungsindices für die beiden Wasserstofflinien α und γ und die daraus abzuleitenden specifischen und molekularen Refractions- und Dispersionsconstanten mussten also durch Rechnung ermittelt werden. Der Brechungsindex für die Linie H_α wurde, wie immer in solchen Fällen, aus denjenigen für Li- und Na-Licht mit Hülfe der Cauchy'schen Interpolationsformel berechnet, welches Verfahren bekanntlich ganz befriedigende Resultate liefert. Zur Ableitung des Brechungsindex für die Linie H_γ bediente ich mich des früher von mir beschriebenen Verfahrens[1]), bestehend in der Vergleichung mit einer möglichst gleichartig dispergirenden Substanz, deren Index für H_γ mittelst des Spectrometers direct bestimmt worden ist. Zum Vergleich dienten Messungen am Mesityloxim (bei einer anderen Gelegenheit in extenso mitzutheilen), welche ergeben hatten:

n_{Li}	n_{Tl}	n_{H_γ}
1,48567	1,49583	1,51209.

Obwohl nun dieses Verfahren der ganz unbrauchbaren Extrapolation mittelst Cauchy's Formel entschieden vorzuziehen ist, so liefert es doch immerhin bei stark zerstreuenden Stoffen, wie eben beim Phtalsäureester, nur mehr oder weniger angenähert richtige Werthe. Da aber bei sehr starker Dispersion ohnehin keine zur Zeit erkennbaren einfachen und genauen constitutiven Beziehungen existiren, so mögen auch gröbere Näherungswerthe genügend erscheinen. Aus dem Grunde wurde die bequemere totalreflectometrische Messung als hinreichend erachtet. Nur die Dispersionsconstanten des Phtalsäureesters sind aber so von geringerer Genauigkeit erhalten worden, die wichtigeren Refractionswerthe sind vollkommen scharf. Es ergaben sich folgende Constanten:

Dichte:		Brechungsindices n bei 14,3°:				
$d^{14,3}_4$	d^{20}_4	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1,1232	1,1175	1,49999	1,50070	1,50490	1,50960	1,52498
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
0,2622	0,2640	0,2728	58,20	58,61	2,37	

[1]) J. W. Brühl, Ber. 24, 2452 u. 3721 (1891).

IV. Die physikalischen Constanten des Hexamethylens.

Die physikalischen Constanten des Hexamethylens (Hexahydrobenzols) sind für die Frage nach der Constitution des Benzols von grosser Bedeutung. Ich bin nicht im Besitze dieses in erheblicheren Mengen und im Zustande vollkommener Reinheit sehr schwer zu beschaffenden Präparates gewesen. Nach dem Abschlusse meiner Untersuchungen ist eine kleine Menge (kaum 0,4 Grm.) von Herrn v. Baeyer, nach seinem neuen Verfahren dargestellt, zur thermochemischen Bestimmung Herrn Stohmann überlassen worden, eine für genaue volumetrische und spectrometrische Messungen ohnehin kaum genügende Quantität. So sah ich mich denn in die Lage versetzt, die mir unbedingt nöthigen Constanten des Hexamethylens auf einem anderen Wege zugänglich zu machen. Es ist mir dies auch auf Grund von Beobachtungen an verwandten Substanzen gelungen, und zwar in Bezug auf die hier wichtigsten Constanten in einer so befriedigenden Weise, dass spätere directe Messungen am Hexamethylen meine Zahlen unzweifelhaft als der Wahrheit sehr nahe kommend bestätigen werden. Die Garantie der Richtigkeit liegt darin, dass mehrere gänzlich verschiedene Verfahrungsweisen und verschiedene zur Ableitung benutzte Verbindungen zu sehr gut übereinstimmenden Ergebnissen führten. Wegen der Wichtigkeit dieser Constanten für die hier einschlägigen Fragen halte ich es für geboten, ihre Ableitung ausführlich mitzutheilen.

Es handelte sich um die Kenntniss des Brechungsindex für irgend eine bestimmte Lichtart, von welchen ich denjenigen für die rothe Wasserstofflinie, α, wählte, ferner um das specifische Gewicht bei 20°, d_4^{20}, das Molekularvolum $\frac{P}{d}$ bei derselben Temperatur, das specifische Brechungsvermögen $\frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)\,d} = \mathfrak{N}_\alpha$, das specifische Dispersionsvermögen $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, endlich die molekulare Refraction $\mathfrak{N}_\alpha \times P = \mathfrak{M}_\alpha$, denselben Werth für Natriumlicht, $\mathfrak{M}_{Na}$ und die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$. Die wichtigsten Constanten sind die beiden Molekularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und dieselben konnten glücklicher Weise am vollständigsten und sichersten abgeleitet werden.

Bei dreien der zu diesen Zwecken benutzten Verbindungen, nämlich bei Hexylen, Dihydro- und Tetrahydrobenzol, ist weder die Dichte, noch sind die Brechungsindices direct bei 20° gemessen worden, wohl aber bei um nur wenige Grade davon entfernten Temperaturen. Man interpolirte dann zunächst die Dichte für 20° unter der Annahme, dass einer Aenderung von 1° eine Aenderung von 0,001 im specifischen Gewicht entspricht.[1]) Für so geringe Temperaturabstände liefert dieses einfache Verfahren die Dichte, wie ich mich experimentell überzeugte, vollkommen genau genug; die Unsicherheit erreicht höchstens eine oder zwei Einheiten der vierten Decimale, was ganz belanglos ist. Der Brechungsindex n_α für 20° wurde dann interpolirt mittelst des bei etwas anderer Temperatur beobachteten, indem man den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ = constant setzte, was bei so beschränktem Temperaturintervall nahezu ganz strenge richtig ist. Die so ermittelten Werthe d und n_α für 20° sind zu den ferneren Rechnungen benutzt und auch in die Tabelle des folgenden Abschnitts V aufgenommen worden. Bemerkt mag noch werden, dass diese Interpolationswerthe, obwohl fast absolut genau, zur Ableitung der Molekularrefractionen und der Molekulardispersion des Hexamethylens, die ganz unabhängig davon geschah (nämlich mit Hülfe der bei den jeweiligen Beobachtungstemperaturen unmittelbar gemessenen Werthe) keine Anwendung fanden.

Die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und ebenso die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ ist für das Hexahydrobenzol zunächst ableitbar aus den entsprechenden Werthen der Mentholderivate.

Denn das Menthol selbst, $C_{10}H_{19}.OH$, und das Menthen, $C_{10}H_{18} \models$, lässt sich, wie ich gezeigt habe[2]), durch Kupfersulfat glatt zu Cymol oxydiren, wonach also der erstere Körper als ein Hexahydrobenzolderivat (Hexahydrocymophenol), der zweite als ein Tetrahydrobenzolabkömmling (Tetrahydrocymol) charakterisirt ist. Hiermit stimmen auch die spectrometrischen Befunde für das Menthol, das Menthen und andere Derivate

[1]) Die im vorigen Abschnitte angeführten Werthe d^{20}_4 sind auf diesem Wege interpolirt.

[2]) J. W. Brühl, Ber. 24, 3374 (1891), 25, 143 (1892).

überein.[1]) Durch die glänzenden Arbeiten v. Baeyer's in der Terpenreihe ist dieses Resultat bestätigt und erweitert worden, indem er zugleich die Stellung des Hydroxyls im Menthol und den Ort der Aethylenbindung im Menthen feststellen konnte.[2])

Die für das Menthol, das Menthon, den Menthyläthyläther und das Menthen vorliegenden, theils von anderen Forschern, theils von mir herrührenden spectrometrischen Bestimmungen[3]) können nun, da die Natur dieser Körper sicher nachgewiesen ist, benutzt werden, um die Refractions- und Dispersionsconstanten der Muttersubstanz, des Hexahydrobenzols, C_6H_{12}, abzuleiten. Die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ zum Beispiel ergiebt sich, indem man von derjenigen des Menthols, $C_{10}H_{20}O'$, den Summationswerth der Atomrefractionen für C_4H_8O' abzieht, oder von dem $\mathfrak{M}_\alpha$ des Menthens, $C_{10}H_{18}\models$, den Werth für $C_4H_8\models$, u. s. w. bei den übrigen Körpern.

Auf diese Weise ergiebt sich für Hexahydrobenzol:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
aus Menthol, nach Gladstone	27,73	27,83	—
„ Menthon, nach Atkinson und Yoshida	27,52	27,62	—
„ Menthyläthyläther, nach Brühl	27,88	27,91	0,70
„ Menthen, nach Brühl	27,71	27,83	0,70.

Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist, wie ersichtlich, eine sehr befriedigende.

Man kann aber diese drei Molekularconstanten des Hexahydrobenzols auch noch auf anderen Wegen, ohne Anwendung der Atomrefractionen und -dispersionen, und aus ganz verschiedenartigen Substanzen ermitteln, nämlich durch Combination von Körpern gleicher Zusammensetzungsdifferenz und gleicher Constitutionsdifferenz.

Eine solche Reihe bietet sich nun zunächst in der Zusammenstellung Diallyl-Dihydrobenzol, Hexylen-Tetrahydrobenzol, Hexan-Hexahydrobenzol, indem nach v. Baeyer im Dihydrobenzol sicher zwei Aethylenbindungen, im Tetrahydro-

---

[1]) J. W. Brühl, a. a. O. 24, 3703, 25, 151.

[2]) Ad. v. Baeyer, a. a. O. 26, 820, 2267 (1893).

[3]) J. W. Brühl, das. 24, 3703 u. 3704, 25, 151, wo auch die übrige Litteratur angeführt ist.

benzol eine solche enthalten sind. Man findet nun z. B. die unbekannte Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$ für das Hexahydrobenzol durch Vergleichung der beobachteten Werthe für die fünf übrigen Kohlenwasserstoffe[1]) in folgende Weise:

		$\mathfrak{M}_{Na}$	Differ.	Mittl. Differ.
Diallyl	$C_6H_{10}\vdash_2$	28,96		
			2,45	
Dihydrobenzol . .	$C_6H_8\vdash_2$	26,51		2,53
			2,60	
Hexylen	$C_6H_{12}\vdash$	29,61		
Tetrahydrobenzol .	$C_6H_{10}\vdash$	27,01		
Hexan	C_6H_{14}	29,84	2,53	(mittlere Differenz)
Hexahydrobenzol.	C_6H_{12}	**27,31**		

Eine ganz andere Reihe wieder liefert die Zusammenstellung von Benzol - Dihydrobenzol - Tetrahydrobenzol - Hexahydrobenzol. Dieselbe ist nun allerdings nur für den Fall als homogen zu bezeichnen, d. h. sie bietet nur dann nicht allein gleiche Zusammensetzungsdifferenz, sondern auch gleichartige Constitutionsdifferenz, wenn in dem Benzol selbst, wie in seinen Hydroderivaten, Aethylenbindungen vorhanden sind. Unter dieser Annahme ergiebt sich nun die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$ des Hexahydrobenzols wie folgt:

		$\mathfrak{M}_{Na}$	Differ.	Mittl. Differ.
Benzol	$C_6H_8\vdash_3$	26,13		
			0,38	
Dihydrobenzol . .	$C_6H_8\vdash_2$	26,51		0,44
			0,50	
Tetrahydrobenzol .	$C_6H_{10}\vdash$	27,01		
			0,44	
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	**27,45**		

Man bemerkt, dass die auf diesem letzteren Wege abgeleitete Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$ des Hexahydrobenzols sehr nahe übereinstimmt mit demjenigen Werthe, welcher sich aus der vorher zusammengestellten Reihe ergab und auch mit den vier anderen Werthen, welche auf ganz anderem Wege, aus den Mentholverbindungen, ermittelt wurden. Ganz dasselbe findet man nun auch in Bezug auf die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{\alpha}$. Für dieselbe liefern die beiden vorstehenden Reihen die Zahlen 27,19 und 27,34.

---

[1]) Die hier und in der Folge benutzten Beobachtungen für Hexan, Diallyl, Benzol und Dipropargyl sind die früher von mir publicirten: Ann. Chem. **200**, 139 (1880), Ber. **25**, 2688 (1892).

Dass die letztere Reihe von Körpern, in welche das Benzol unter Annahme dreier Aethylenbindungen eingeführt ist, nahezu dieselben Molekularconstanten für das Hexahydrobenzol liefert wie die beiden ganz verschiedenartigen vorhergehenden Reihen, spricht augenscheinlich schon zu Gunsten der Annahme, dass diese mit dem Benzol beginnende Reihe eine chemisch homogene ist. Wir dürfen sie bei der Ableitung der schliesslichen Mittelwerthe der Constanten unbedenklich mit benutzen, weil sie eben zu Resultaten führt, die in Uebereinstimmung sind mit den auf ganz anderen Wegen gewonnenen.

Als Mittelwerthe für die Molekularconstanten des Hexahydrobenzols ergeben sich aus sämmtlichen Beobachtungen und nach den drei angegebenen Methoden abgeleitet, die Zahlen

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
27,56	27,66	0,67

von welchen die betreffenden Einzelbestimmungen nur wenig abweichen. Wir werden diese unmittelbar aus Beobachtungen ermittelten Zahlen den weiteren Betrachtungen zu Grunde legen.

Man kann aber die Richtigkeit dieser für das Hexahydrobenzol abgeleiteten Mittelwerthe auch noch auf einem vierten Wege controlliren, nämlich durch Vergleichung derselben mit denjenigen Molekularconstanten, welche sich für eine ringförmige gesättigte Verbindung C_6H_{12} durch Summation der atomistischen Constanten ergeben. Auf diesem Wege findet man für das Hexahydrobenzol

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
27,43	27,62	0,66.

Die Uebereinstimmung ist eine ausgezeichnete.

Es ist demnach sicher, dass die obigen Mittelwerthe, obwohl nicht direct am Hexahydrobenzol bestimmt, doch die wahre Molekularrefraction und -dispersion dieses Körpers in sehr grosser Annäherung darstellen.

Aus den obigen Mittelwerthen der Molekularconstanten lässt sich auch die weiter unten zur Anwendung kommende specifische Refraction $\mathfrak{N}_\alpha$ und die specifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ durch Division von $\mathfrak{M}_\alpha$, resp. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ mit dem Molekulargewicht des Hexahydrobenzols, ableiten. Es ergiebt sich so:

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
0,3281	0,0080.

Diese „specifischen" Grössen ergeben sich aber auch direct auf dem vorher zur Bestimmung der Molekularconstanten eingeschlagenen zweiten und dritten Wege, d. h. durch Zusammenstellung der specifischen Refraction und Dispersion der zwei isologen Reihen Diallyl-Dihydrobenzol etc. einerseits, Benzol-Dihydrobenzol etc. anderseits. Auf diese Weise findet man

	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
aus der ersten Reihe	0,3230	0,0089
aus der zweiten Reihe	0,3253	0,0068.

Aus sämmtlichen Einzelbestimmungen erhält man als Generalmittel:

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
0,3255	0,0079,

welche Zahlen wir weiter benutzen.

Auch die Möglichkeit der Interpolation der Dichte, des Brechungsindex und des Molekularvolums gewährt die entsprechende Zusammenstellung für die isologen Reihen Diallyl-Dihydrobenzol etc. und Benzol-Dihydrobenzol etc. Man erhält so:

	d_4^{20}	n_α	$\frac{P}{d}$
aus der ersten Reihe	0,8041	1,4341	106,90
aus der zweiten Reihe	0,7753	1,4169	107,49
im Mittel	0,7897	1,4255	107,2.

Das auf diesem Wege ermittelte specifische Gewicht kann man, wie ersichtlich, als bis auf einige Einheiten der zweiten Decimale richtig schätzen, ebenso gross wird etwa auch der Fehler in dem Brechungsindex sein. Eine genauere Feststellung ist auf diesem Wege nicht möglich, da spec. Gew. und Brechungsindex Constanten darstellen, welche nicht allein von Temperatur- und Dilatationsverhältnissen durchaus abhängig, sondern ausserdem in hohem Maasse constitutiver Natur sind.

Während sich also durch derartige Zusammenstellung verschiedener Körper in Reihen die von Temperatur, Dilatation und namentlich auch von Stellungsisomerie nur wenig

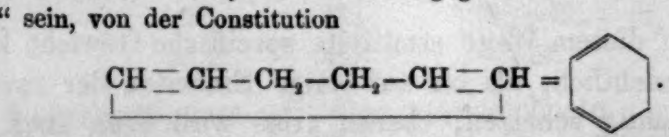
beeinflusste Molekularrefraction mit grosser Annäherung ableiten lässt, kann dies schon für die Molekulardispersion nicht in dem Grade der Fall sein, weil hier ebenfalls die constitutiven Einflüsse (Stellungsisomerie) sich stärker geltend machen (dasselbe findet natürlich in Bezug auf die „specifische" Dispersion statt). Noch empfindlicher sind aber in dieser Hinsicht Dichte und Brechungsindex.[1])

Dass die Ungenauigkeiten dieser Werthe in der That ungefähr von der oben geschätzten Grössenordnung sind, lässt sich übrigens auch nachweisen. Wreden[2]) bestimmte nämlich das spec. Gew. des Hexahydrobenzols, welches er freilich, wie er selbst mittheilt, nicht ganz rein in Händen hatte, und giebt für 0° den Werth zu ungefähr 0,768 an, was also für 20° annähernd 0,748 entsprechen dürfte. Mit dieser, wie gesagt, nur ziemlich grob angenäherten Zahl stimmt unser nach dem obigen Verfahren interpolirter Mittelwerth 0,7897 so hinreichend überein, als es in Hinblick auf die obwaltenden Umstände nur erwartet werden konnte. Aus der Wreden'schen

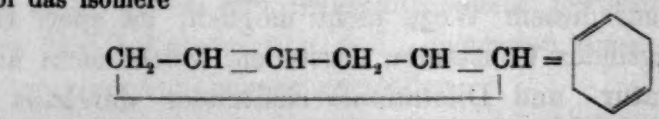
---

[1]) Daher rührt es auch, dass der Mittelwerth der auf den beiden Wegen interpolirten Zahlen für d sich nicht vollkommen deckt mit demjenigen, welcher aus dem ebenfalls interpolirten Mittelwerth von $\frac{P}{d}$ abzuleiten wäre.

In der Reihe Diallyl - Dihydrobenzol, Hexylen - Tetrahydrobenzol, Hexan-Hexahydrobenzol und ebenso in der Reihe Benzol-Dihydrobenzol-Tetrahydrobenzol-Hexahydrobenzol sollte, wie eine einfache Ueberlegung lehrt, das benutzte Dihydrobenzol streng genommen das sog. „benachbarte" sein, von der Constitution



Möglicher, ja wahrscheinlicher Weise ist aber das untersuchte Dihydrobenzol das isomere



welches als das symmetrische auch wohl das beständige sein dürfte. Die Einstellung des nicht strenge in die Reihen gehörigen symmetrischen Dihydrobenzols, anstatt des unsymmetrischen, könnte vielleicht die Schwankungen in den interpolirten Constanten d, n_α etc. für das Hexahydrobenzol zum guten Theil verschulden.

[2]) Ann. Chem. 187, 164 u. 166 (1877).

Zahl für die Dichte ergiebt sich das Molekularvolum bei 20° zu 112,3, während wir als Mittel 107,2 interpolirten.

Alle diese Ungenauigkeiten kommen aber für unsere Zwecke gar nicht in Betracht, denn dieselben sind in jedem Falle viel geringer als die Differenzen, um welche es sich bei den im nächsten Abschnitte zu besprechenden Erscheinungen, bei denen die Constanten des Hexahydrobenzols eine Rolle spielen, handelt.

V. Volumetrische und spectrometrische Untersuchungen.

In der folgenden Tafel I (S. 250) sind die physikalischen Constanten der hier zu erörternden acht Kohlenwasserstoffe, je sechs Kohlenstoffatome enthaltend, zusammengestellt.

Verfolgt man in Tafel I zunächst die Constanten in der Spalte, welche die Dichte d_4^{20} enthält, so ergiebt sich vom Benzol beginnend zu Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Hexahydrobenzol eine stetige Abnahme der Zahlenwerthe, welche ungefähr je 2—3 Einheiten der zweiten Decimale beträgt. Vom Hexahydrobenzol weiter abwärts zum Hexan erfolgt dann eine sprunghafte Aenderung, eine plötzliche Abnahme der Dichte um ca. 13 Einheiten der zweiten Decimale. Von dem Hexan ab nimmt die Dichte wieder langsam zu nach dem Hexylen und Diallyl und dann erfolgt wieder ein plötzlicher Sprung, indem von Diallyl zu Dipropargyl das spec. Gew. enorm in die Höhe schnellt, um fast 12 Einheiten der zweiten Decimalstelle.

Etwas ganz ähnliches zeigt sich bei der Durchsicht der Spalte, welche den Brechungsindex n_α enthält. Vom Benzol angefangen, nimmt durch die stufenweise Hydrirung der Zahlenwerth von n_α bis zum Hexahydrobenzol beständig ab, und zwar um etwa 2 bis 3 Einheiten der zweiten Decimale für jeden Zuwachs von H_2. Durch weitere Hydrirung, unter gleichzeitiger Ringsprengung, fällt der Brechungsindex plötzlich viel stärker, um von da ab, nämlich vom Hexan zum Hexylen und Diallyl, langsam wieder anzusteigen. Vom Diallyl zum Dipropargyl erfolgt dann wieder ein sprunghaftes Anwachsen.

Noch viel frappanter tritt diese sprunghafte Constantenänderung in der nächsten Colonne, bei dem Molekularvolum $\frac{P}{d}$ in Erscheinung: ein colossales in die Höhe Schnellen vom

Tafel

		Mol.-Gew. P	Dichte d^{20}_4	Brechungs-Index bei 20° n_α
Benzol	$C_6H_6 \vdash_3$	78	0,8799	1,4967
Dihydrobenzol	$C_6H_8 \vdash_2$	80	0,8478	1,4699
Tetrahydrobenzol . . .	$C_6H_{10} \vdash$	82	0,8102	1,4435
Hexahydrobenzol . . .	C_6H_{12}	84	0,790	1,426
Hexan	C_6H_{14}	86	0,6603	1,3734
Hexylen	$C_6H_{12} \vdash$	84	0,6825	1,3939
Diallyl	$C_6H_{10} \vdash_2$	82	0,6880	1,3981
Dipropargyl	$C_6H_6 \equiv_2$	78	0,8049	1,4402

Hexahydrobenzol nach dem Hexan, und ein ebenso plötzliches Abfallen vom Diallyl zum Dipropargyl.

Auch die nächste Spalte ergiebt, zwar nicht dieselbe, aber eine analoge Erscheinung. Die specifische Refraction $\mathfrak{N}_\alpha$ nimmt vom Benzol beginnend durch die stufenweise Hydrirung langsam und stetig ab bis zum Hexahydrobenzol, dann springt sie plötzlich in die Höhe, so dass das Hexan sogar das Benzol weit überholt. Von da ab findet wieder ein langsames Anwachsen statt und zwischen Diallyl und Dipropargyl erfolgt eine abermalige plötzliche Aenderung nach der entgegengesetzten Richtung.

Bei der specifischen Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ zeigt der Uebergang von Hexahydrobenzol in Hexan dieselbe sprunghafte Aenderung. Es erfolgt dann aber bei der Umwandlung von Diallyl in Dipropargyl kein plötzlicher Wechsel, wie bei den übrigen Constanten, sondern die specifische Dispersion wächst durch die Entziehung von 4 Wasserstoffatomen und Umwandlung der beiden Aethylenbindungen in Acetylenbindungen noch weiter, allerdings lange nicht in dem Maasse wie bei dem Uebergang von 2 einfachen in 2 Aethylenbindungen. Ein ähnliches, besonderes Verhalten wie die specifische Dispersion bringt, wie wir sogleich sehen werden, die molekulare Dispersion ebenfalls zur Erscheinung, wo sich auch die Deutung ergeben wird.

Mol.-Vol. bei 20° $\frac{P}{d}$	Spec.Refract. $\frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d}=\mathfrak{R}_\alpha$	Spec. Dispers. $\mathfrak{R}_\gamma-\mathfrak{R}_\alpha$	Mol.-Refract. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$ $\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	Mol.-Dispers. $\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$
88,65	0,3324	0,0151	25,93	26,13	1,18
94,36	0,3291	0,0129	26,33	26,51	1,03
101,21	0,3277	0,0096	26,87	27,01	0,79
107,2	0,3255	0,0079	27,56	27,66	0,67
130,25	0,3454	0,0085	29,70	29,84	0,73
123,08	0,3506	0,0110	29,45	29,61	0,92
119,18	0,3509	0,0122	28,77	28,96	1,00
96,91	0,3278	0,0128	25,57	25,74	1,00

Die wichtigste Constante, die Molekularrefraction $\mathfrak{M}$, zeigt für die rothe Wasserstofflinie α wie für die Natriumlinie ein ganz gleichmässiges Verhalten. Durch die stufenweise Hydrirung des Benzols wird die Molekularrefraction allmählich gesteigert bis zum Hexahydrobenzol. Dann erfolgt eine sprunghafte Erhöhung bei dem Zerreissen des Ringes und Bildung von Hexan. Bei der alsdann folgenden Wasserstoffentziehung und Entstehung der Aethylenbindung nimmt die Molekularrefraction langsam ab über Hexylen bis Diallyl. Bei der nunmehr stattfindenden Abspaltung von $2H_2$ und Umwandlung der beiden Aethylen- in Acetylengruppen sinkt die Molekularrefraction wieder sprungweise, ungefähr vier Mal stärker als bei der anderen Umwandlung von C_6H_{10} in C_6H_6: Tetrahydrobenzol in Benzol.

Die Molekulardispersion, $\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$, verhält sich, wie schon vorausgeschickt wurde, in etwas anderer Weise. Zwar ergiebt sich auch hier bei dem Uebergang von Hexahydrobenzol zu Hexan eine plötzliche Aenderung, und sogar eine Umkehr der Richtung, aber bei der Umwandlung von Diallyl in Dipropargyl ist nichts derartiges zu bemerken, die Molekulardispersion dieser beiden so grundverschiedenen Körper ist sogar auffallender Weise ganz gleich. Merkwürdig ist auch, dass während die Molecularrefraction vom Benzol angefangen bis zum Hexahydrobenzol wächst, die Molekulardispersion dagegen in derselben

Reihenfolge abnimmt, und während die erstere Constante dann vom Hexan bis zum Diallyl fällt, im Gegentheil die andere ansteigt.

Die Ursachen dieser frappanten Erscheinungen sind unschwer zu erkennen. Zwischen Refraction und Dispersion existirt eben, wie man schon lange weiss, keine Proportionalität, ebenso wenig wie zwischen manchen anderen physikalischen Kriterien. Die Dispersion ist viel sensibler als die Refraction, auf structurelle Einflüsse weit stärker reagirend.

Hierdurch wird zunächst die Thatsache verständlich, dass wo in Tafel I die Molekularrefraction wächst, die Molekulardispersion im Gegentheil abnimmt, und vice versa.

Ein Rückblick auf die „specifische" Refraction $\mathfrak{N}_\alpha$ lehrt nämlich, dass diese Constante durch die Hydrirung (also durch die Absättigung disponibler Valenzen) vom Benzol bis zum Hexahydrobenzol ununterbrochen, wenn auch sehr langsam abnimmt. Der Wasserstoffzufuhr, welcher eigentlich eine Zunahme des specifischen Brechungsvermögens entsprechen sollte, da der Wasserstoff die grösste specifische Brechung von allen Elementen besitzt, steht demnach die Aenderung in der Constitution der Körper entgegen und diese stufenweise erfolgende Aenderung beim Uebergang des Benzols in seine Hydroproducte genügt nicht nur, um die Zunahme des Wasserstoffgehaltes zu compensiren, sondern sogar zu einer kleinen Uebercompensation. Die specifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ nimmt nun bei der Hydrirung des Benzols ebenfalls ab, wie die Refraction, und aus denselben Gründen, allein in sehr viel stärkerer Progression. Während $\mathfrak{N}_\alpha$ vom Benzol zum Hexahydrobenzol nur von 0,3324 bis 0,3255 abnimmt, fällt $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ von 0,0151 auf 0,0079, also auf die Hälfte. Der constitutive Einfluss macht sich, wie hieraus zu ersehen, in Bezug auf die Dispersion in sehr viel stärkerem Maasse als auf die Refraction geltend. Das erklärt aber die scheinbaren Anomalien.

Denn da das Molekulargewicht von Benzol bis Hexahydrobenzol nur wenig wächst, von 78 bis 84, so ergiebt sich aus dem Vorstehenden zunächst, dass die Molekularrefraction bei der stufenweisen Hydrirung des Benzols langsam ansteigen, die Molekulardispersion aber stark fallen muss. Auf denselben Ursachen beruht die Abnahme der Molekularrefraction von

Hexan bis Diallyl und das gleichzeitige Anwachsen der Molekulardispersion.

Dieses die Dispersion charakterisirende constitutive Verhalten erklärt auch, weshalb bei dem Uebergang von Diallyl zum Dipropargyl die specifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ sich kaum, die molekulare $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ sich sogar gar nicht ändert, während alle übrigen Constanten der beiden Körper sehr verschieden sind.

Während die Wasserstoffentziehung, welche eine gleichzeitige Entstehung von äthylenischen aus einfachen Bindungen zur Folge hat, eine kleine Zunahme des specifischen Brechungsvermögens $\mathfrak{N}_\alpha$ bewirkt[1]), ist dies, wie schon frühere Untersuchuugen[2]) ergeben haben, niemals der Fall, wenn Aethylen- in Acetylenbindungen verwandelt werden. Die vorliegenden neuen Beobachtungen für den Uebergang von Diallyl in Dipropargyl bestätigen dies. Keine Zunahme, sondern eine beträchtliche Abnahme der specifischen Refraction begleitet die Abspaltung von $2\,H_2$ und die Umwandlung zweier Aethylen- in Acetylengruppen. Die constitutive Aenderung ist also nicht im Stande, in solchen Fällen den refractometrischen Effect der Wasserstoffentziehung zu compensiren. Diese constitutive Aenderung genügt aber, um die weit sensiblere Dispersion so weit zu steigern, dass die Wirkung der Wasserstoffentziehung in dispergiver Hinsicht vollständig ausgeglichen wird. Daher ist $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ bei Diallyl und Dipropargyl nur wenig verschieden und durch Multiplication mit den betreffenden Molekulargewichten 82 resp. 78 verschwindet die Differenz ganz, die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ wird gleich.

Ganz anderen Verlauf würde die Sachlage offenbar gehabt haben, wenn in Tafel I anstatt des Körpers $C_6H_6\vdash_2$, Dipropargyl, ein Isomeres von der Saturationsformel $C_6H_6\vdash_4$ figurirte. Dann wären ohne Zweifel die Dispersionsconstanten $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ für $C_6H_6\vdash_4$ bedeutend grösser ausgefallen und

---

[1]) Dies findet übrigens keineswegs immer statt, es sind auch gegentheilige Fälle bekannt, in welchen also die specifische Refraction bei der Wasserstoffentziehung und Erzeugung von Aethylenbindungen aus einfachen nicht ansteigt, sondern, allerdings immer sehr langsam, fällt. Aus Tafel I ergiebt sich, dass auch bei dem Uebergang von Hexylen zu Diallyl $\mathfrak{N}_\alpha$ nur sehr wenig wächst.

[2]) J. W. Brühl, Ann. Chem. **200**, 139 (1880).

bei dem stufenweisen Uebergang vom Hexan, C_6H_{14}, über Hexylen, C_6H_{12} ⊦ u. s. w. bis zu C_6H_6 ⊦$_4$ hätte sich auch in Bezug auf die Aenderung der Dispersionsconstanten eine Continuität gezeigt. Die dagegen beobachtete annähernde Gleichheit von $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ zwischen Diallyl und Dipropargyl, und die vollkommene hinsichtlich der Constante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$, stellt also in Wirklichkeit eine Discontinuität, einen Sprung, auch betreffs der Dispersion bei dem Uebergang von Diallyl in Dipropargyl dar, veranlasst durch die thatsächliche Umwälzung in der Constitution.

Fassen wir die in den Zahlenverhältnissen der Tafel I zur Erscheinung kommenden Beziehungen zusammen, so ergiebt sich also bei der stufenweisen Hydrirung des Benzols bis zum Hexan ebenso wie bei der darauf folgenden stufenweisen Wasserstoffabspaltung bis zu Dipropargyl an zwei Stellen, und nur an diesen, eine plötzliche Discontinuität im Verhalten sämmtlicher physikalischer Kriterien: Das eine Mal beim Uebergang vom Hexahydrobenzol zum Hexan, wo die Zerreissung des Ringes stattfindet, das andere Mal beim Uebergang von Diallyl in Dipropargyl, wo sich die Umwandlung aller Aethylen- in Acetylenbindungen vollzieht. Die Abspaltung von Wasserstoff, welche eine schrittweise Ueberführung von einfachen in sogenannte doppelte Kohlenstoffbindungen zur Folge hat, ergiebt nirgends, weder bei den cyklischen, noch bei den kettenförmigen Gebilden eine ungleichmässige, eine anomale Aenderung der physikalischen Constanten — und dies findet auch beim Uebergang von Dihydrobenzol in Benzol nicht statt. In allen diesen Fällen findet vielmehr eine, wenn auch keineswegs proportionale Aenderung — was ja bei einer Reihe von Körpern nicht gleicher Constitution auch gar nicht möglich ist — so doch immer eine allmähliche und continuirliche Differenzirung der physikalischen Kriterien statt. Eine Umwälzung in der Molekularstructur bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol anzunehmen, würde also nicht nur jedes thatsächlichen Anhaltes entbehren, sondern den Thatsachen sogar direkt widersprechen. Die hieraus sich ergebende Consequenz ist in der Tafel I gezogen worden, indem man dem Benzol die der Kekulé'schen Structuranschauung entsprechende Saturationsformel C_6H_6 ⊦$_3$ beigelegt hat.

Die in dieser Tafel vereinigten physikalischen Constanten enthalten nun noch ein anderes interessantes Ergebniss.

Unter den zusammengestellten acht Körpern befinden sich nämlich nicht weniger als drei Paare Isomerer: Benzol und Dipropargyl, C_6H_6, Tetrahydrobenzol und Diallyl, C_6H_{10}, Hexahydrobenzol und Hexylen, C_6H_{12}. Vergleicht man die entsprechenden Constanten der isomeren Paare, so ergiebt sich durchgehends, dass dieselben verschieden, in den meisten Fällen sogar sehr abweichend sind. Vollkommen verschieden sind die specifischen Gewichte oder Dichten, und zwar ist bei den ringförmigen oder Benzolverbindungen die Dichte stets erheblich grösser, gerade so verhält sich der Brechungsindex n und ebenso differirt natürlich das Molekularvolum, nur selbstredend mit umgekehrtem Vorzeichen. In der specifischen Refraction ist der Unterschied am geringsten zwischen Benzol und Dipropargyl, desgleichen nothwendiger Weise bei der Molekularrefraction. Die Differenzen, obwohl nicht sehr stark, überschreiten doch entschieden die Versuchsfehler und sind, wie ich bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen habe[1]), sicher nicht zufällig, sondern in der Natur dieser beiden Isomeren begründet. Die relativ geringe Verschiedenheit der Refractionswerthe dieser beiden in Bezug auf chemisches Verhalten und Structur so sehr von einander abweichenden isomeren Körper findet ihre Erklärung in dem Umstande, dass die Refraction von zwei Acetylenbindungen und von drei Aethylenbindungen, nach allem bisher Bekannten, wenn auch nicht gleich, sich doch ziemlich nahe kommt. Viel augenfälliger als die Refraction bringt die weit constitutivere specifische und molekulare Dispersion die chemische wie die optische Verschiedenheit dieser beiden Isomeren zur Erscheinung, indem die entsprechenden Zahlenwerthe sehr stark differiren. Das Tetrahydrobenzol und das Diallyl einerseits, das Hexahydrobenzol und das Hexylen andererseits, welche beiden Paare unter einander denselben Sättigungs- und Constitutionsunterschied darstellen, ergeben sowohl in Bezug auf die Refractions- als in Bezug auf die Dispersionsconstanten die nämlichen sehr bedeutenden Differenzen:

---

[1]) J. W. Brühl, Ueber Dipropargyl und Benzol, Ber. 25, 2638 (1892.)

		$\mathfrak{M}_\alpha$	Diff.	$\mathfrak{M}_{Na}$	Diff.	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Diff.
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10} ⊨	26,87	1,90	27,01	1,95	0,79	0,21
Diallyl	C_6H_{10} ⊨$_2$	28,77		28,96		1,00	
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	27,56	1,89	27,66	1,95	0,67	0,25
Hexylen	C_6H_{12} ⊨	29,45		29,61		0,92	

Das Tetrahydrobenzol unterscheidet sich vom Diallyl dadurch, dass in dem ersteren Körper eine Aethylenbindung weniger enthalten ist als in dem zweiten, und in derselben Weise differirt die Constitution der beiden anderen Isomeren. Die Differenzen in der Molekularrefraction sind identisch, in der Molekulardispersion ebenfalls so nahe gleich als nur erwartet werden kann. Die Mittelwerthe 1,895 für $\mathfrak{M}_\alpha$, 1,95 für $\mathfrak{M}_{Na}$ und der Mittelwerth 0,23 für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ stellen also die spectrometrischen Aequivalente der Aethylenbindungen in diesen Körpern dar. Sie stimmen vorzüglich mit den von mir auf anderem Wege früher abgeleiteten Mittelwerthen 1,836 für $\mathfrak{M}_\alpha$ und 0,23 für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ [1]) und auch genügend mit dem von Conrady berechneten Werthe 1,707 für $\mathfrak{M}_{Na}$.[2]) Der von mir schon vor Jahren nachgewiesene Einfluss der Constitution auf die spectrometrischen Constanten wird also durch vorstehende Beobachtungen auf's neue bestätigt.

Es ist nun schliesslich von Interesse, zu untersuchen, bis zu welchem Grade die beobachtete Molekularrefraction und Molekulardispersion der hier besprochenen acht Kohlenwasserstoffe mit den a priori, aus den Atomrefractionen und -dispersionen und den Incrementen für die mehrfachen Bindungen ableitbaren Werthen übereinstimmt. Die folgende Tafel II (S. 258) enthält eine diesbezügliche Zusammenstellung.

Man sieht bei allen diesen Kohlenwasserstoffen eine recht befriedigende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Molekularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und den berechneten. Die Differenzen sind bald positiv, bald negativ und halten sich überall in zulässigen Grenzen, den Betrag von ca. 1% der Molekularrefraction nicht überschreitend.

Auch die Differenzen bei der Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$

---

[1]) J. W. Brühl, Z. phys. Chem. 7, 183 (1891).

[2]) Der von Conrady für die Aethylenbindung angegebene Refractionswerth ist ohne Zweifel etwas zu klein, da zu seiner Berechnung nur wenige und besonders schwach dispergirende Körper ausgewählt wurden.

treten mit wechselndem Vorzeichen auf, sie sind jedoch im allgemeinen grösser, erreichen in zwei Fällen 5% und beim Dipropargyl sogar 11% des beobachteten Werthes. Dies findet seine Erklärung in dem hervorragend constitutiven Charakter der Dispersion, namentlich in den Schwankungen des Dispersionsäquivalents der mehrfachen Bindungen, welcher Umstand die Berechnung der Molekulardispersion ungesättigter Körper a priori nur in ziemlich grober Annäherung gestattet und um so unsicherer macht, je mehr derartige Bindungen vorhanden sind. Für das Dipropargyl kommt dies besonders in Betracht, da im Ganzen nur fünf Körper vorliegen[1]), welche die spectrometrischen Aequivalente der Acetylenbindung zu ermitteln gestatteten. Immerhin genügen auch bei der Molekulardispersion die annäherungsweis berechenbaren Werthe um bei allen hier besprochenen acht Kohlenwasserstoffen die angenommene Constitution zu bestätigen.

Bei den vier cyklischen Gebilden, dem Hexa-, Tetra-, Dihydrobenzol und bei dem Benzol selbst ist die ringschliessende Bindung, wie in allen derartigen Fällen, bei der Ableitung der „berechneten" Refractions- und Dispersionsconstanten ausser Betracht geblieben. Die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen ergiebt auch hier überall, dass die Ringschliessung keine merkliche Erhöhung der Refraction oder Dispersion bewirkt, wie es die Aethylen- und Acetylenbindung ausnahmslos thut, sondern dass diese Ringschliessung thatsächlich unwirksam, spectrometrisch indifferent ist.

Aus dem hier eben discutirten physikalischen Verhalten der acht Hexanabkömmlinge folgt also wieder, wie vorher, dass für das Benzol die Kekulé'sche Constitutionsformel die wahrscheinlichste bleibt.

Wenden wir uns nun zur Phtalsäure. Von dieser Verbindung glaubt, wie Eingangs erwähnt, v. Baeyer nachgewiesen zu haben, dass sie nicht dem Kekulé'schen Benzolschema entsprechend constituirt sei, sondern einen aromatischen Kern mit drei einfachen Diagonalbindungen enthalte. Eine so umfassende Vergleichung des physikalischen Verhaltens der Phtal-

---

[1]) Propargylalkohol, Propargyläthyläther, Propargylacetat, Heptiden und Dipropargyl, woraus $r_\alpha \equiv = 2{,}27$; $r_{Na} \equiv = 2{,}10$; $r_\gamma - r_\alpha \equiv = 0{,}22$.

Tafel II.

		$\mathfrak{M}_\alpha$		Differenz
		beobachtet	berechnet	
Hexan	C_6H_{14}	29,70	29,63	+0,07
Hexylen	C_6H_{12} ⊦	29,45	29,26	+0,19
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	27,56	27,43	+0,13
Diallyl	C_6H_{10} ⊦$_2$	28,77	28,89	−0,12
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10} ⊦	26,87	27,06	−0,19
Dihydrobenzol	C_6H_8 ⊦$_2$	26,33	26,69	−0,36
Benzol	C_6H_6 ⊦$_3$	25,93	26,32	−0,39
Dipropargyl	C_6H_6 ⊧$_2$	25,57	25,35	+0,22

säure, wie vorher bei dem Benzol angestellt worden ist, kann aber bei der Phtalsäure zur Zeit nicht geschehen, da die hydrirten Phtalsäuren bisher weder volumetrisch noch spectrometrisch untersucht worden sind, ebenso wenig die entsprechenden Isomeren der Aethylen- und Acetylenreihe, die überdies zum Theil auch noch nicht bekannt sind. Wir werden uns daher auf den zweiten und kürzeren Weg der Vergleichung beschränken müssen, nämlich nur untersuchen, ob und in wie weit die beobachtete Molekularrefraction und Molekulardispersion der Phtalsäure mit den für die eine oder andere Constitution a priori berechenbaren Constanten übereinstimmt. Mit diesem abgekürzten Verfahren werden wir uns übrigens um so mehr begnügen können, als dasselbe, wie sich bei dem Benzol ergeben hat, zu ganz denselben Resultaten führt, wie die ins Einzelne zu verfolgende Aenderung, welche die physikalischen Eigenschaften bei der stufenweisen Hydrirung oder Wasserstoffabspaltung erleiden.

Aus den im III. Abschnitt mitgetheilten experimentellen Daten ergeben sich die folgenden Werthe für die Molekularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ des Phtalsäureäthylesters, mit welchen zugleich die für die Diagonalformel und die für die Kekulé'sche Formel berechneten Constanten zusammengestellt sind:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
gefunden	58,20	58,61	2,37
berechnet für $C_{12}H_{14}O^{\prime}_2O^{\prime\prime}_2$.	51,79	52,67	1,17
berechnet für $C_{12}H_{14}O^{\prime}_2O^{\prime\prime}_2$ ⊦$_3$	57,30	57,79	1,86.

II.

$\mathfrak{M}_{Na}$		Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$		Differenz.
beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
29,84	29,72	+0,12	0,73	0,74	—0,01
29,61	29,33	+0,28	0,92	0,90	+0,02
27,66	27,62	+0,04	0,67	0,66	+0,01
28,96	28,93	+0,03	1,00	1,05	—0,05
27,01	27,22	—0,21	0,79	0,82	—0,03
26,51	26,83	—0,32	1,03	0,98	+0,05
26,13	26,43	—0,30	1,18	1,14	+0,04
25,74	25,51	+0,23	1,00	0,89	+0,11

Man sieht, dass mit der beobachteten Molekularrefraktion für beide Lichtarten und mit der beobachteten Molekulardispersion die für die Diagonalformel mit neun einfachen Bindungen berechneten Werthe auch nicht im entferntesten übereinstimmen. Die gefundene Molekulardispersion ist sogar mehr als doppelt so gross. Dagegen ist die Uebereinstimmung eine viel bessere in Bezug auf die Kekulé'sche Formel. Die beobachtete Dispersion ist freilich auch dann noch bedeutend grösser als die berechnete, doch ist der Unterschied nur noch 0,51, im ersteren Falle aber 1,20. Die Molekulardispersion von Körpern mit mehreren Aethylenbindungen lässt sich nun, wie vorher schon erwähnt, immer nur mit einer ziemlich groben Annäherung berechnen und da im vorliegenden Falle die Molekulardispersion auch als eine durch Extrapolation abgeleitete, nur angenähert richtig ist, so durfte eine viel vollkommenere Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung hier von vornherein kaum erwartet werden. Wie dies bei sehr starker Dispersion stets der Fall, so erscheint im vorliegenden Körper auch die gefundene Refraction gegenüber den von der Rechnung gegebenen Werthen merklich vergrössert. Immerhin ist, in Berücksichtigung dieses Umstandes, die Differenz zwischen der beobachteten Molekularrefraction und der für die Formel mit 3 Aethylenbindungen berechneten weder in Bezug auf Na-Licht, wo sie 0,82 beträgt, noch in Bezug auf die rothe Wasserstofflinie α, wo sie den Werth 0,9 erreicht, eine übermässige, um so weniger, wenn man bedenkt,

dass bei dem hohen Molekulargewicht des Phtalsäureesters (222), selbst bei geringer Dispersion, die auf gewöhnliche Versuchsfehler zurückführbare Abweichung ca. 0,6 beträgt.

In Summa folgt also aus dem spectrometrischen Verhalten des Phtalsäureesters, dass mit demselben die drei Diagonalbindungen enthaltende Constitutionsformel gänzlich unvereinbar ist. Die Phtalsäure verhält sich also optisch eben so wie das Benzol und wie alle die zahlreichen bisher untersuchten Benzolabkömmlinge, deren spectrometrische und auch volumetrische Eigenschaften überall übereinstimmend auf die Kekulé'sche Structurformel hinweisen.

VI. Thermochemische Untersuchungen.

Horstmann[1]) ist bei seiner thermochemischen Discussion der Structur des Benzols von folgenden Sätzen ausgegangen:

1. Dass stellungsisomere Verbindungen, z. B. Normalbutan und Isobutan, gleiche Verbrennungswärme besitzen.

2. Dass in homologen Reihen dem Increment CH_2 ein constanter Wärmewerth zukommt, ungefähr 158 Cal.

3. Dass, wenn unter Austritt von H_2 zwei Kohlenstoffatome durch einfache Bindung vereinigt werden, also z. B. wenn Methan und Propan sich zu Butan combiniren, eine Verminderung der Verbrennungswärme von im Mittel 54 Cal. stattfindet.

4. Dass beim Austritt von H_2 unter gleichzeitiger Umwandlung einfacher in doppelte Kohlenstoffbindungen, wie z. B. beim Uebergang von Aethan in Aethylen, die Verminderung der Verbrennungswärme nur 36 Cal. beträgt.

Wenn nun das Hexan durch Austritt von 4 H_2 in Benzol übergeht und letzteres neun einfache Kohlenstoffbindungen enthielte, also vier mehr als das Hexan, so sollte sich eine Verminderung der Verbrennungswärme von $4 \times 54 = 216$ Cal. ergeben, wenn aber die Kekulé'sche Formel zutrifft, so dass also eine neue einfache und drei Doppelbindungen der Kohlenstoffatome entstünden, so müsste sich eine Verminderung der Verbrennungswärme von nur $1 \times 54 + 3 \times 36 = 162$ Cal. heraus-

[1]) A. Horstmann, Ber. 21, 2211 (1888).

stellen. Thatsächlich ergab sich nun die Differenz der Verbrennungswärme zwischen Hexan und Benzol der ersteren Zahl viel näher liegend als der zweiten, nämlich 199,9 Cal. nach Thomsen's und 211,7 Cal. nach Stohmann's Messungen.

Aus diesen Thatsachen schloss Horstmann, dass sich das Benzol *in thermochemischer Hinsicht* wie ein Körper mit neun einfachen und nicht wie ein Gebilde mit drei einfachen und drei doppelten Kohlenstoffbindungen verhalte.

Es unterliegt heute keinem Zweifel, dass die obige Beweisführung, so einleuchtend sie erscheinen möchte, doch nicht mehr haltbar ist. Denn von den von Horstmann aufgestellten Sätzen hat sich in allgemeinerem Umfange keiner durch die Erfahrung bestätigt gefunden.

Dass stellungsisomere Körper keineswegs immer gleiche Verbrennungswärme besitzen, und dass sich für die Homologiedifferenz CH_2 ebenso wenig allgemein ein constanter Unterschied in der Verbrennungswärme ergiebt, dies war übrigens bereits in meiner Kritik der Thomsen'schen Theorie[1]) mit aller Bestimmtheit nachgewiesen worden. Durch die seither bekannt gewordenen neuen Beobachtungen könnten für beides weitere und sehr zahlreiche Belege beigebracht werden. Da aber diese Frage hier für unsere Betrachtungen nur eine untergeordnetere Bedeutung hat, so wollen wir auf die Anführung des Zahlenmaterials verzichten.

Dagegen soll im Folgenden der numerische Nachweis erbracht werden, dass der Satz von der Constanz des Wärmewerthes der einfachen Kohlenstoffbindung (54 Cal.) und der andere Satz, von der Constanz des Wärmewerthes der Doppelbindung (36 Cal.) ganz unzulässig ist. Wir müssen uns übrigens der Raumersparniss wegen begnügen, für jeden dieser Sätze nur wenige Beispiele herauszugreifen.

Beginnen wir mit der Wärmetönung, welche der einfachen Vereinigung zweier Kohlenstoffatome, unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen, entspricht, welcher Vorgang nach Horstmann eine Wärmewerthverminderung um 54 Cal. zur Folge

[1]) J. W. Brühl, dies. Journ. [2] **35**, 181 u. 209 (1887).

haben sollte. Es wurden z. B. für die nachstehenden Reactionen folgende Verhältnisse gefunden[1]):

		Mol.-Verbr.W. Dr. const. Cal.	Diff.
Propan, Dampf (Thomsen)	C_3H_8	529,4	29,8
Trimethylen, Dampf (derselbe)	C_3H_6	499,4	
Glutarsäure fest (Stohmann)[2])	$C_5H_8O_4$	515,0	31,4
Trimethylendicarbonsäure, fest (derselbe)[2]) . . .	$C_5H_6O_4$	483,6	
Methylendimalonsaures Methyl, fest (derselbe)[2]) .	$C_{11}H_{16}O_8$	1202,2	31,8
Trimethylentetracarbonsaures Mehtyl, fest (derselbe)[2])	$C_{11}H_{14}O_8$	1170,4	
Adipinsäure, fest (derselbe)[2])	$C_6H_{10}O_4$	668,9	26,4
Tetramethylendicarbonsäure, fest (derselbe)[2]) . . .	$C_6H_8O_4$	642,5	

Ob die in Reaction tretenden Körper dampfförmig oder fest, ob sie Kohlenwasserstoffe oder Oxydationsproducte, ergeben sich enorme Abweichungen der Wärmewerthdifferenzen von dem vermeintlich constanten Werthe von 54,0 Cal. Die Abspaltung von H_2 bei einfacher Verkettung zweier Kohlenstoffatome ist in den angeführten Fällen (und so noch in manchen anderen) von einer geringeren Abnahme des Wärmewerthes begleitet als bei Entstehung der doppelten Verkettung beim Uebergang der Paraffine in Olefine, wodurch nach Horstmann 36,0 Cal. verschwinden sollen.[4])

Dass in diesem letzteren Falle, überhaupt bei der Entstehung der Aethylenbindung, der Wärmewerthverlust ebenfalls nichts weniger als constant ist, folgt aus der nachstehenden Tabelle, deren Umfang behufs gleichzeitigen Nachweises noch anderer Beziehungen etwas mehr ausgedehnt wurde.

---

[1]) Die thermochemischen Daten sind überall, wo ein besonderer Literaturnachweis nicht gegeben ist, den Tabellen von Stohmann, Z. physik. Chem. **6**, 334 (1890) u. **10**, 410 (1892), entnommen.

[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 490 (1892).

[3]) A. a. O. Mittelwerth aus den nahezu ganz identischen Messungen für $\alpha\alpha$- und $\alpha\beta$-Säure.

[4]) Wir werden weiter unten Fälle kennen lernen, in denen eine einfache Kohlenstoffverkettung auch eine grössere, und zwar beträchtlich grössere Abnahme der Wärmewerthe als 54 Cal. zur Folge hat. Vergl. S. 284 u. ff.

		Mol.-Verbr.-Wärme Druck const. Cal.	Diff.
Octan (interpolirt)[1]	C_8H_{18}	1293,4	40,9
Isodibutylen (Malbot)[2]	C_8H_{16}	1252,5	
Dekan (interpolirt)[1]	$C_{10}H_{22}$	1605,4	23,0
Diamylen (Favre u. Silbermann)[2]	$C_{10}H_{20}$	1582,4	
Menthen (Stohmann)	$C_{10}H_{18}$	1523,1	49,8
Citren (Berthelot u. Matignon)	$C_{10}H_{16}$	1473,3	
Decylalkohol (interpolirt)[3]	$C_{10}H_{22}O$	1574,1	24,2
Allyldipropylcarbinol (Louguinine)	$C_{10}H_{20}O$	1549,9	
Erucasäure (Stohmann)	$C_{22}H_{42}O_2$	3297,2	41,1
Behensäure (derselbe)	$C_{22}H_{44}O_2$	3338,3	48,2
Brassidinsäure (derselbe)	$C_{22}H_{42}O_2$	3290,1	
Bernsteinsäureanhydrid (derselbe)	$C_4H_4O_3$	369,7	35,6
Maleïnsäureanhydrid (derselbe)	$C_4H_2O_3$	334,1	
Maleïnsaures Methyl, flüssig (Ossipoff)	$C_6H_8O_4$	669,6	38,9
Bernsteins. Methyl, flüssig (Stohmann)	$C_6H_{10}O_4$	708,5	
Bernsteinsaures Methyl, fest (derselbe)	$C_6H_{10}O_4$	703,6	38,9
Fumarsaures Methyl, fest (derselbe)	$C_6H_8O_4$	664,7	
Fumarsäure (derselbe)	$C_4H_4O_4$	319,7	37,1
Bernsteinsäure (derselbe)	$C_4H_6O_4$	356,8	30,5
Maleïnsäure (derselbe)	$C_4H_4O_4$	326,3	
Fumarsäure (Louguinine)	$C_4H_4O_4$	317,6	38,2
Bernsteinsäure (derselbe)	$C_4H_6O_4$	355,8	24,5
Maleïnsäure (derselbe)	$C_4H_4O_4$	331,3	
Glutarsäureanhydrid (Stohmann)	$C_5H_6O_3$	528,2	46,4
Itaconsäureanhydrid (derselbe)	$C_5H_4O_3$	481,8	
Angelicasäure (derselbe)	$C_5H_8O_2$	635,1	42,1
Valeriansäure norm., fest (derselbe)[4]	$C_5H_{10}O_2$	677,2	50,6
Tiglinsäure (derselbe)	$C_5H_8O_2$	626,6	
Elaïdinsäure (derselbe)	$C_{18}H_{34}O_2$	2664,3	13,5
Stearinsäure (derselbe)	$C_{18}H_{36}O_2$	2677,8	8,6
Oelsäure, fest (derselbe)[5]	$C_{18}H_{34}O_2$	2669,2	

[1]) Aus der Verbrennungswärme des flüssigen Heptans nach Louguinine, durch Addition des nach Stohmann für flüssige und feste Körper in der Regel beobachteten Wärmeincrements von ca. 156 Cal. für CH_2.

[2]) Isodibutylen ist nach Butlerow's Untersuchungen ein echtes Olefin, ebenso auch Diamylen. Beide vereinigen sich z. B. mit 2 Br, beim Diamylen ist es überdies auch durch die Molekularrefraction erwiesen.

[3]) Aus Louguinine's Messung für flüssigen Octylalkohol interpolirt wie oben.

[4]) F. Stohmann, dies. Journ. [2] **49**, 107 (1894).

[5]) Aus Stohmanns (Z. phys. Ch. **10**, 416 [1892]) Bestimmung für flüssige Säure umgerechnet für den festen Aggregatzustand, unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Schmelzwärme 0,04534 Cal. für 1 Grm. der Fettsäuren (vergl. Stohmann, dies. Journ. [2] **49**, 107 [1894]).

Ein flüchtiger Blick auf die Differenzen ergiebt bereits, dass die Abspaltung von H_2 mit gleichzeitig erfolgender Umwandlung einfacher in doppelte Bindung der Kohlenstoffatome eine Aenderung der Wärmewerthe bewirkt, welche sowohl weit weniger, wie weit mehr als 36 Cal. betragen kann. Es verlohnt sich aber eine genauere Vergleichung dieser Differenzen.

Schon bei den Kohlenwasserstoffen findet man Unterschiede in den Differenzen, welche 100% überschreiten. Wenn auch die betreffenden Beobachtungen vielleicht zum Theil weniger genau sein mögen als die neueren, höchst exacten Messungen Stohmann's, so ist es doch wenig wahrscheinlich, dass die enormen Unterschiede hieraus entspringen, um so unwahrscheinlicher, als auch von Stohmann bei anderen Verbindungen, und zwar auch bei Kohlenwasserstoffen Wärmewerthe für die Entstehung der Aethylenbindung gefunden worden sind, welche den Betrag von 36 Cal. sehr bedeutend übersteigen, so namentlich bei den hydrirten Benzolabkömmlingen, wie wir weiter unten sehen werden.

Zwischen der Behensäure und den beiden Isomeren Eruca- und Brassidinsäure ergeben sich stark abweichende Differenzen, in beiden Fällen, zumal im letzteren, den Werth 36 Cal. erheblich überschreitend.

Bei Bernsteinsäureanhydrid und Maleïnsäureanhydrid beträgt die Differenz fast genau der Horstmann'schen Regel entsprechend 35,6 Cal. Zwischen bernsteinsaurem Methyl und maleïnsaurem Methyl ist der Unterschied genau derselbe wie zwischen bernsteinsaurem und fumarsaurem Methyl und wenig abweichend von der Differenz bei den entsprechenden Anhydriden. Ebenso ergiebt sich zwischen Bernsteinsäure und Fumarsäure ein sehr angenähert gleicher Wärmeunterschied, nämlich 37,1 Cal. Dagegen zeigt Bernsteinsäure und Maleïnsäure eine erheblich verschiedene Differenz. Noch viel bedeutender werden die Abweichungen, wenn man Louguinine's Beobachtungen für die drei Säuren in Betracht zieht. Es unterliegt also gar keinem Zweifel, dass sich die Säuren selbst ganz anders verhalten als ihre Methylester. Dass schon derartige einfache Substitutionen von H durch CH_3 solche Verschiedenheit im calorimetrischen Verhalten zu bewirken im Stande sind, ist sehr bemerkenswerth.

Weiter finden wir zwischen Glutarsäure- und Itaconsäureanhydrid eine Differenz von 46,4 Cal., während zwischen den nächst niederen Homologen Bernsteinsäure- und Maleïnsäureanhydrid 35,6 Cal. beobachtet wurde. Auch hier zeigt sich wieder auffallend die constitutive Natur der calorimetrischen Constanten, wodurch sogar die einfachsten Regeln der Homologie eingeschränkt und modificirt werden.

Wie Erucasäure und Brassidinsäure, Fumar- und Maleïnsäure, so sind wahrscheinlich auch Angelica- und Tiglinsäure, Elaidin- und Oelsäure nicht einmal stellungs-, sondern nur stereoisomer. Und dennoch genügen schon diese Unterschiede zur Veränderung des Wärmewerthes; die Isomeren zeigen in keinem Falle gleiche Verbrennungswärme. Während zwischen Valeriansäure und den beiden um H_2 ärmeren Isomeren Angelica- und Tiglinsäure die Differenzen 42,1, resp. 50,6 Cal. betragen, also beträchtlich mehr als der Regel gemäss, ergiebt sich zwischen Stearinsäure und Elaidinsäure ein viel kleinerer Werth, nämlich 13,5 Cal. und beim Vergleich von Stearinsäure und Oelsäure, wird die Differenz noch geringer, nämlich nur 8,6 Cal.

Dass also ein constanter Wärmewerth für die Entstehung einer Doppelbindung ebenso wenig existirt wie für einfache Verkettung der Kohlenstoffatome, das ist eine sichere Thatsache. Stohmann[1]) hat vor einiger Zeit gelegentlich bemerkt, dass die Werthe für die Doppelbindung zwischen 30—50 Cal. schwanken. Aus Obigem ist aber ersichtlich, dass sie sogar zwischen 8,6 Cal. und 50 Cal. liegen.

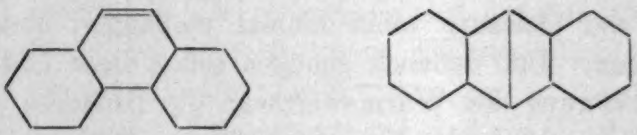
Der Wärmewerth der doppelten Bindung in einem Körper kann sonach sowohl grösser als auch kleiner sein wie derjenige der einfachen Bindung in einem isomeren Körper und es lässt sich a priori nichts bestimmtes darüber aussagen. Einfache und doppelte Bindungen verhalten sich manchmal auch nahezu oder ganz gleich. Ich habe bereits früher auf diesen Umstand hingewiesen[2]) und darauf aufmerksam gemacht, dass z. B. Trimethylen und Propylen, Aethylenoxyd und Vinyl-

---

[1]) F. Stohmann, dies. Journ. [2] **45**, 494 (1892), **46**, 546 (1892).

[2]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 650 (1891), **25**, 1952 (1892).

alkohol[1]), Propylenoxyd und Allylalkohol annähernd gleiche Verbrennungswärme besitzen, ebenso gleiche Gewichtsmengen Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd. Es erscheint hiernach von vornherein nicht unmöglich, dass in aromatischen Körpern Parabindungen und Aethylenbindungen unter Umständen thermodynamisch ident sein können. Dies ist auch in der That der Fall beim Phenanthren und Anthracen, wenn man diesen Substanzen die üblichen Formeln



beilegt, denn nach Stohmann's Bestimmungen sind die Verbrennungswärmen dieser isomeren Körper 1693,5 Cal. und 1694,3 Cal.

„Die Ortho- und die Parabindung im Phenanthren und im Anthracen besitzen", wie v. Baeyer bemerkt, „Eigenschaften, die sich nahezu gleich und den sprengbaren Bindungen im Benzol sehr ähnlich sind."[2]) Diese Gleichheit erstreckt sich nicht nur auf das chemische Verhalten, sondern auch, wie oben gezeigt wurde, auf das thermodynamische. Verschieden sind dagegen diese beiden Körper in spectrometrischer Beziehung und vermuthlich auch (Versuche hierüber liegen leider bisher nicht vor) im volumetrischen Verhalten, weil diese beiden Zustandsäusserungen im Allgemeinen weniger von dynamischen als von statischen Einflüssen abhängig sind, weniger von Spannungszuständen als von Sättigungs- und Verkettungsverhältnissen.

Aus dem Umstande, dass beim Uebergange von Hexan zu Benzol die Verbrennungswärme für jedes austretende H_2 um je 50 bis 54 Cal. (nach den jeweiligen Bestimmungen) vermindert wird, darf somit keinesfalls geschlossen werden, dass in dem Benzol keine doppelten, sondern nur einfache

---

[1]) Die Verbrennungswärme des bisher noch unbekannten Vinylalkohols aus derjenigen des Allylalkohols interpolirt.

[2]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. **269**, 189 (1892).

Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden seien. Die Thermochemie war, das steht nun ausser Zweifel, als Thomsen, Dieffenbach und Horstmann versuchten, sie zur Discussion der Frage nach der Constitution des Benzols zu benutzen, zu einer derartigen Anwendung noch nicht geeignet.

Erst durch die in neuester Zeit auf dieses Ziel gerichteten, planmässig angelegten Experimentaluntersuchungen Stohmann's über die Hydrirung geschlossener Ringsysteme ist dieses so schwierige Problem auch einer thermochemischen Lösung näher gerückt worden. Ehe wir jedoch auf diese so wichtigen Arbeiten eingehen, muss einer anderen, gleichfalls sehr bedeutungsvollen Untersuchung Stohmann's gedacht werden.

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, besitzen nicht nur sättigungsisomere, sondern zuweilen auch stellungsisomere Körper ungleiche Verbrennungswärme. Diese schon länger bekannte Erscheinung ist namentlich durch Stohmann's umfassende Arbeiten über allen Zweifel gehoben worden. Aber nicht nur Stellungsisomerie, sondern auch schon geometrische Isomerie genügt in manchen Fällen, wie im Vorstehenden auch schon Erwähnung fand, um ganz beträchtliche Unterschiede im calorimetrischen Verhalten hervorzubringen. Für Maleïn- und Fumarsäure ist dies schon seit geraumer Zeit bekannt, neuerdings wurde es von Stohmann, wie wir sahen, für Eruca- und Brassidinsäure, für Angelica- und Tiglinsäure, für Elaïdin- und Oelsäure, ferner für Zimmt- und Allozimmtsäure und noch manche andere stereoisomeren Verbindungen festgestellt.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass von solchen Körpern, welche in einer labilen, stets auch reactionsfähigeren, und in einer stabilen, minder reactionsfähigen Form existiren, jedesmal die labile den höchsten Wärmewerth besitzt und unter Energieverlust in die stabile Form umgewandelt wird. So ergaben sich folgende Differenzen:

	Mol.-Verbr.-Wärme Druck const. Cal.	Differenz
Maleïnsäure (Stohmann)	326,3 Cal.	6,6 Cal.
Fumarsäure (derselbe)	319,7 „	
Maleïnsäure (Louguinine)	331,3 „	13,7 „
Fumarsäure (derselbe)	317,6 „	

	Mol.-Verbr.-Wärme Druck const. Cal.	Differenz
Angelicasäure (Stohmann)	635,1 Cal.	
Tiglinsäure (derselbe)	626,6 „	8,5 Cal.
Allozimmtsäure (derselbe)	1047,6 „	
Zimmtsäure (derselbe)	1042,3 „	5,3 „
Oelsäure, fest (derselbe)	2669,2 „	
Elaïdinsäure (derselbe)	2664,3 „	4,9 „
Erucasäure (derselbe)	3297,2 „	
Brassidinsäure (derselbe)	3290,1 „	7,1 „

In einer hochinteressanten Studie über „isomere Allyl- und Propenylverbindungen“ [1]) des Benzols und seiner Derivate weist Stohmann ähnliche Beziehungen nach. Die Allylverbindungen enthalten die Gruppe $—CH_2—CH=CH_2$ mit dem Phenylkern verkettet, und sie können leicht umgelagert werden in die Propenylverbindungen, in denen die ortsisomere Gruppe $—CH=CH—CH_3$ mit dem Phenylkern vereinigt ist. Die Allylderivate stellen also die labilen, die Propenylderivate die stabilen Formen dar und man findet stets, dass die labilen Formen unter Energieverlust in die stabilen übergehen, ja noch mehr, man findet, dass bei diesen zusammengehörigen Benzolabkömmlingen die Energieänderung eine merklich constante ist. Wegen der Bedeutung dieses Gegenstandes für unsere folgenden Betrachtungen seien die betreffenden Beobachtungen Stohmann's hier unverkürzt wiedergegeben. Bei jedem Paare der Isomeren stellt der erstgenannte Körper die Allyl-, der zweite die Propenylverbindung dar.

Methylchavicol . . .	$C_{10}H_{12}O$	1335,1 Cal.	10,9 Cal.
Anethol		1324,2 „	
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	1286,9 „	8,8 „
Isoeugenol		1278,1 „	
Eugenolacetat . . .	$C_{12}H_{14}O_3$	1498,5 „	9,5 „
Isoeugenolacetat . .		1489,0 „	
Eugenolbenzoat . .	$C_{17}H_{16}O_3$	2065,3 „	9,2 „
Isoeugenolbenzoat . .		2056,1 „	
Methyleugenol . . .	$C_{11}H_{14}O_2$	1459,1 „	11,1 „
Methylisoeugenol . .		1448,0 „	

[1]) F. Stohmann, dies. Journ. [2] **46**, 530 (1892).

Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$	1244,7 Cal.	10,2 Cal.
Isosafrol		1234,5 „	
Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$	1499,6 „	10,6 „
Isoapiol		1489,0 „	
Mittelwerth der Differenzen			10,0 Cal.

Nach Feststellung dieser fundamentalen Thatsachen gehen wir nun zur Erörterung unseres Hauptgegenstandes über, nämlich zur Discussion der Ergebnisse von Stohmann's calorimetrischen Untersuchungen über die Hydrirung geschlossener Ringsysteme.[1]) Wir beschränken uns hier ausschliesslich auf diejenigen Resultate, welche in Bezug stehen zur Frage nach der Constitution des Benzolringes.

In der ersten Abhandlung giebt Stohmann von den folgenden, hier in Betracht kommenden Verbindungen die calorimetrischen Constanten:

Terephtalsäure,
Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure,
Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure,
Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure,
cis-Hexahydroterphtalsäure (mal.)
cis-trans-Hexahydroterephtalsäure (fum.)

Für die beiden stereoisomeren Hexahydrosäuren sind die gefundenen Verbrennungswärmen practisch identisch, die Abweichungen erreichen noch nicht 1 pro Mille, sind geringer als die Differenzen in den Einzelbestimmungen für ein und dieselbe Säure und somit innerhalb der möglichen Genauigkeitsgrenzen liegend. Grösser sind die Unterschiede in den Verbrennungswärmen der stellungsisomeren Dihydrosäuren, immerhin sind sie nicht sehr auffallend und Stohmann benutzt für seine Ableitung der Resultate die Mittelwerthe aus den Messungen für die Δ 1,4- und die Δ 1,5-Verbindung als Verbrennungswärme der Dihydrosäuren. Es ergeben sich dann folgende Verhältnisse:

		Differenz der Wärmewerthe
Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	
Dihydroterephtalsäuren . .	$C_8H_8O_4$	68,7 Cal.
Tetrahydroterephtalsäure .	$C_8H_{10}O_4$	45,3 „
Hexahydroterephtalsäuren .	$C_8H_{12}O_4$	45,3 „
Korksäure.	$C_8H_{14}O_4$	54,8 „

[1]) F. Stohmann, dies. Journ. [2] **43**, 1 (1891); **43**, 538; **45**, 475 (1892); **48**, 447 (1893).

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, wie Stohmann sagt „dass die Vorgänge, welche in der zweiten und dritten Stufe der Hydrirung erfolgen, einander gleichwerthig, aber gänzlich verschieden von denen der ersten Hydrirungsstufe sind."

„Wenn die gefundenen Zahlen auf bestimmten Gesetzmässigkeiten beruhen, so müssen sich, von bekannten Wärmewerthen von Anfangsgliedern ausgehend, die Werthe von bekannten Endgliedern der Hydrirungsprodukte berechnen lassen." Aus der Verbrennungswärme des Benzols berechnet Stohmann mit Hülfe der obigen Differenzen die Verbrennungswärme des Hexans, aus dem Werth des Toluols diejenigen des Hexahydrotoluols und des Heptans und in diesen, wie auch in mehreren anderen Fällen, ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den für die Endglieder gemessenen Wärmewerthen eine sehr befriedigende.

Schlüsse betreffs der Structur des Benzols leitet Stohmann aus diesen sehr interessanten Thatsachen nicht ab.

In der zweiten Abhandlung wird zuerst Mittheilung gemacht über das calorimetrische Verhalten einer dritten, nämlich der Δ 2,5-Dihydroterephtalsäure, welches ebenfalls nur wenig von demjenigen der beiden Isomeren Δ 1,4 und Δ 1,5 abweicht. Wir werden weiter unten eingehender darauf zurückkommen. Ferner werden die Verbrennungswärmen der Phtalsäure, einer Dihydrophtalsäure[1]) und der Δ 2-Tetrahydrophtalsäure mitgetheilt. Da auch die Verbindungen der Phtalsäurereihe annähernd dieselben Verbrennungswärmen aufweisen wie die Verbindungen der Terephtalsäurereihe von gleichem Sättigungsgrade, so ist damit gezeigt, dass der thermische Vorgang der Hydrirung in beiden Reihen der nämliche ist.

In der vierten Mittheilung werden die thermischen Ergebnisse der stufenweisen Hydrirung des Benzols selbst dargelegt. Es war bereits früher, wie oben erwähnt, auf Grund der bei den Terephtalsäurederivaten ermittelten Wärmewerthdifferenzen, aus der bekannten Verbrennungswärme des Benzols diejenige des Hexans und auch die der Zwischenglieder abgeleitet worden, und die so für Hexan berechnete Verbrennungswärme ergab sich als mit der direct gemessenen sehr nahe

[1]) Von v. Baeyer u. Astié, Ann. Chem. **258**, 188 (1890), später von v. Baeyer, Ann. **269**, 194 (1892), als Δ 2,6 bezeichnet.

übereinstimmend. Bei den Zwischengliedern war diese Controlle nicht möglich, weil das Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol nicht zugänglich waren. Diese Substanzen, nun von v. Baeyer zur Verfügung gestellt, ergaben eine glänzende Bestätigung der voraus berechneten Wärmewerthe. Die stufenweise Hydrirung des Benzols verläuft also nach denselben Gesetzmässigkeiten wie diejenige der Terephtalsäure und der Phtalsäure und dieser Umstand lässt keinen Zweifel darüber zu, dass der Benzolkern in allen drei Körpern gleich constituirt ist und dass dieselben Beziehungen auch in betreff der Hydroprodukte der drei Reihen zutreffen.

Eine sehr werthvolle Bestätigung findet sich in dem spectrochemischen Verhalten, insofern ja, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, auch dieses für Benzol und Phtalsäure gleiche Structur ergeben hatte.

Während aber Stohmann in der ersten Abhandlung aus der Constatirung der ungleichen Wärmewerthdifferenzen bei der Hydrirung der Benzolverbindungen keine Schlussfolgerungen betreffs der Structur des Benzolkernes zog, giebt er jetzt auf Grund derselben und nur weiter bestätigten Erscheinung dem thermischen Verhalten folgende Deutung:

„Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein. Die Bindungen sind am festesten im intacten Benzolkerne, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen und erreichen in den Hexahydroverbindungen wieder einen grossen Grad von Stabilität, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt.“

In diesen Schlussfolgerungen sind die beiden Sätze streng auseinander zu halten. Der erstere ist nämlich rein hypothetischer Natur und nur der zweite stellt einen unmittelbaren Ausdruck der Thatsachen dar.

Bei den Benzolverbindungen waren nämlich ähnlich wie bei den Phtalsäure- und Terephtalsäureverbindungen folgende Differenzen der Wärmewerthe gefunden worden:

		Mol. Verbr.-Wärme Druck const. Cal.	Differenz
Benzol	C_6H_6	779,8 Cal.	68,2 Cal.
Dihydrobenzol . . .	C_6H_8	848,0 „	44,0 „
Tetrahydrobenzol . .	C_6H_{10}	892,0 „	41,2 „
Hexahydrobenzol . .	C_6H_{12}	933,2 „	58,0 „
Hexan	C_6H_{14}	991,2 „	

Da nun die Verbrennungswärme von $H_2 = 69$ Cal., so stellt sich der Vorgang der stufenweisen Hydrirung dieser Kohlenwasserstoffe folgendermaassen dar:

$$C_6H_6 + H_2 = C_6H_8 + 0{,}8 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_8 + H_2 = C_6H_{10} + 25{,}0 \text{ „}$$
$$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12} + 27{,}8 \text{ „}$$
$$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14} + 11{,}0 \text{ „}.$$

„Zur Umwandlung des Benzols in Dihydrobenzol ist daher fast die Gesammtenergie, welche im Wasserstoffmoleküle aufgespeichert ist, erforderlich. Bei der zweiten Hydrirungsstufe enthält das Anfangssystem einen Ueberschuss an Energie, welcher 25 Cal. entspricht. Ebenso ist bei der dritten Hydrirungsstufe im Anfangssysteme ein Ueberschuss an Energie von 27,8 Cal. vorhanden, während in der vierten Hydrirungsstufe, bei welcher die Sprengung des Benzolkernes erfolgt, der Ueberschuss an Energie des Anfangssystemes nur 11,0 Cal. beträgt.“

Dies sind bisher ganz unbekannte, durch Stohmann's Untersuchungen unumstösslich sicher begründete Thatsachen, durch deren Entdeckung er sich ein bleibendes Verdienst erworben hat. Damit ist in der That zum ersten Mal zahlenmässig festgestellt, dass die Bindungen im intacten Benzolkerne am festesten sind, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen, und dass die Stabilität in den Hexahydroverbindungen wieder einen grösseren Grad erreicht, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt.

Ist aber dadurch auch gleichzeitig bewiesen, dass: „im Benzolkerne nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein können“? Ich glaube nicht. Stohmann macht die stillschweigende Annahme, dass, wenn drei Doppelbindungen im Benzol enthalten wären, die Differenz der Wärmewerthe zwischen Benzol und Dihydrobenzol dieselbe sein müsste, wie zwischen Di- und Tetra- oder zwischen Tetra- und Hexahydrobenzol. Da dies nun nicht der Fall, die Differenz vielmehr in der ersten Hydrirungsstufe eine beträchtlich grössere ist als in den beiden anderen, so ist er der Meinung, dass die Constitution im Benzol eine andere als im Di- und Tetrahydroderivat sein müsse: drei Doppelbindungen nicht vorhanden sein könnten. Aus der sprunghaften Aenderung des thermischen Verhaltens schliesst er also ähnlich wie v. Baeyer aus der

sprunghaften Aenderung von Schmelzpunkt und Löslichkeit beim Uebergang von Dihydrophtalsäure in Phtalsäure[1]), dass auch eine sprunghafte Aenderung in der Art der Atomverkettung beim Uebergang der Dihydro- in Benzolkörper erfolgen müsse.

Welcher Art aber die Differenz der Wärmewerthe beim Uebergang von den dihydrirten zu den Benzolverbindungen sein würde, falls dem Benzol die Diagonalformel zukäme, das lässt sich nun nicht einmal vermuthen. Denn da der Wärmewerth der einfachen und der doppelten Kohlenstoffbindung in keinerlei festem Verhältniss steht, so können wir nichts Sicheres darüber voraussagen, ob die eben bezeichnete Differenz grösser, kleiner oder gleich wäre wie diejenigen thermischen Unterschiede, welche sich bei der Umwandlung von Hexahydro- in Tetrahydro- und von diesen in Dihydroverbindungen ergeben. Noch weniger liesse sich irgend eine Vermuthung darüber aussprechen, wie sich die Beziehungen gestalten würden im Falle der centrischen Benzolformel, da es hier an Analogien vollständig fehlt. Dagegen sind wir im Stande zu prüfen, ob die thatsächlich beobachteten thermischen Verhältnisse des Vorganges der Hydrirung mit der Kekulé'schen Benzolformel vereinbar sind und wir vermögen festzustellen, welche Beziehungen der Wärmewerthe sich in diesem Falle ergeben müssen.

Die stillschweigende Annahme Stohmann's, dass der Wärmewerth der Aethylenbindungen im Benzol Kekulé'scher Structur der nämliche sein sollte wie derjenige der hydrirten Abkömmlinge, wird schon durch alles Vorstehende sehr unwahrscheinlich. Es wird aber jetzt nicht schwer sein, die gänzliche Unmöglichkeit einer derartigen Hypothese nachzuweisen.

Die Gegenwart dreier unter einander gleichwerthiger Aethylenbindungen im Benzol, der Phtal- und Terephtalsäure angenommen, würde es sich also nun um die Erklärung des Umstandes handeln, dass bei der Hydrirung dieser Körper zu den entsprechenden Dihydroverbindungen die Verbrennungswärme um durchschnittlich 68 Cal. ansteigt, während sie bei

[1]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. **269**, 186 (1892).

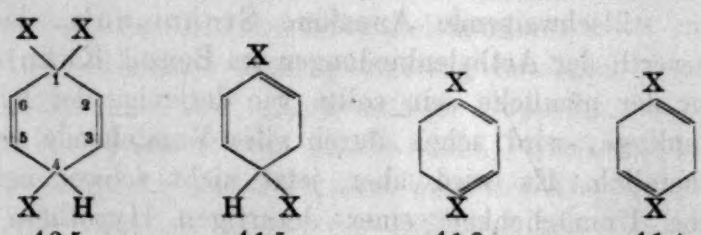
der weiteren Umwandlung in Tetra- und Hexahydroverbindungen um beiläufig nur 41 bis 45 Cal. wächst.

Wir haben nun im Vorhergehenden gesehen, dass bei dem Uebergang von labilen in stabile Formen — von reactionsfähigeren in weniger reactionsfähige — die Wärmeenergie regelmässig abnimmt.

Es findet dies z. B. bei der Umwandlung der Verbindungen der Maleïnsäurereihe in solche der Fumarsäurereihe und bei der Ueberführung der aromatischen Allyl- in die isomeren Propenylverbindungen statt.

Ganz ähnlich sind die Umwandlungen von labilen in stabilere Formen, welche v. Baeyer bei den hydrirten Phtalsäure- und Terephtalsäureabkömmlingen beobachtet hat, und an welche, obwohl im allgemeinen Theil bereits erwähnt, hier im Zusammenhang zu erinnern ist. Die Ursache der mehr oder weniger ausgesprochenen Labilität oder Reactionsfähigkeit der Isomeren ist hier lediglich in der wechselnden Labilität der Aethylenbindungen zu suchen, welche variirt, je nach dem Ort, den dieselben einnehmen, da ja der Vorgang der Isomerisation ganz so wie bei der Bildung von Propenyl- aus Allylverbindungen lediglich in einer Wanderung der Aethylenbindungen besteht.

Von den vier stellungsisomeren Dihydroterephtalsäuren[1]), nämlich:



Δ 2,5 Δ 1,5 Δ 1,3 Δ 1,4

ist die erste, Δ 2,5, die labilste, die letzte, Δ 1,4 die stabilste. Die drei ersten Säuren lassen sich umlagern zu der Δ 1,4-Verbindung, ausserdem geht Δ 2,5 leicht in Δ 1,5 über. Dagegen ist eine Umlagerung in umgekehrter Reihenfolge, von Δ 1,4 nach Δ 2,5 nicht ausführbar.

---

[1]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. 251, 257 (1889).

Eine aufmerksame Betrachtung der vier Constitutionsformeln lehrt, dass der Grad der Labilität von zwei Ursachen abhängt: Erstens, wie dies von v. Baeyer näher dargelegt worden ist, von der mehr oder weniger nahen Nachbarschaft der Aethylenbindung und des negativen Radicals X (Carboxyl). Allein diese Ursache genügt nicht, um die Stabilitätsverhältnisse der Dihydroterephtalsäuren vollkommen zu umschreiben. Denn die Δ 1,4-Dihydrosäure ist weit beständiger als die Δ 1,3-Säure, obwohl beide Aethylenbindungen in beiden Körpern sich in der $\alpha\beta$-Stellung befinden.

Es liegt nun auf der Hand, dass ein weiteres Moment für die Consolidirung eines Körpers in der symmetrischen Anordnung seiner Bestandtheile liegt. Der Bau der Δ 1,4-Säure ist ein mehr symmetrischer als derjenige der Δ 1,3-Säure und aus diesem Grunde sind augenscheinlich die Aethylenbindungen in der Δ 1,3-Stellung labiler als in der Δ 1,4-Stellung und lassen sich daher in diese letztere Situation verschieben.

Die Erkenntniss, dass hier wirklich zwei verschiedene Veranlassungen zur Stabilisirung der genannten Körper und insbesondere der in ihnen enthaltenen Aethylenbindungen vorliegen, bildet den Schlüssel zum Verständniss des eigenartigen Verhaltens des Benzolkernes. Wo keine negativen Gruppen, überhaupt keine heterogenen Radicale vorhanden sind, da wird nur der Grad der Symmetrie in Bezug auf die Stabilität den Ausschlag geben. Von den zwei möglichen Dihydrobenzolen

wird das erstere, als das mehr symmetrische, aller Wahrscheinlichkeit nach das stabilere sein.

Die Einflüsse der Verschiebung der Aethylenbindungen lassen sich nun nicht allein für die aromatischen $\beta\gamma$- und $\alpha\beta$-Propylenverbindungen (Allyl- und Propenylderivate), sondern, Dank der umfassenden experimentellen Arbeit Stohmann's, glücklicher Weise auch für die Dihydroterephtalsäuren thermodynamisch verfolgen.

Die Labilität der vier stellungsisomeren Säuren nimmt also, wie wir nach v. Baeyer's Untersuchungen wissen, in der Reihenfolge

$$\Delta 2{,}5 \quad \Delta 1{,}5 \quad \Delta 1{,}3 \quad \Delta 1{,}4$$

ab. Von diesen vier Verbindungen hat nun Stohmann drei verbrannt, nämlich die beiden ersten und die letzte. Nachstehende Wärmewerthe wurden festgestellt:

	Verbr.-Wärme Cal.	Diff. Cal.
$\Delta 2{,}5$-Dihydrosäure	845,4	2,7
$\Delta 1{,}5$ „	842,7	
$\Delta 1{,}3$ „	?	6,6 = 2 × 3,3
$\Delta 1{,}4$ „	836,1	

Man sieht nun auf den ersten Blick, dass in derselben Stufenleiter wie die Labilität auch die Wärmeenergie abnimmt, also ein vollkommenes Analogon der thermodynamischen Beziehungen der $\beta\gamma$- zu den $\alpha\beta$-Propylenverbindungen, der Maleïnsäure zur Fumarsäure, der Oelsäure zur Elaïdinsäure u. s. w.

Da der stufenweisen Abnahme der Labilität, wie ersichtlich, eine annähernd constante Aenderung des Wärmeinhaltes entspricht, so darf nicht nur angenommen werden, dass die Verbrennungswärme der $\Delta 1{,}3$-Säure zwischen derjenigen der $\Delta 1{,}5$- und $\Delta 1{,}4$-Säure liegt, sondern man kann auch den Wärmewerth für die $\Delta 1{,}3$-Verbindung mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur ungefähr ± 1 pro Mille interpoliren. Es wird die Verbrennungswärme der $\Delta 1{,}3$-Säure ungefähr $842{,}7 - 3{,}3 = 839{,}4$ Cal. betragen.

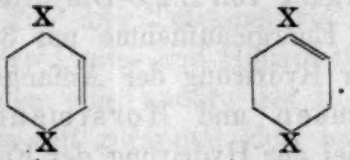
Aus alledem geht hervor, dass die beiden Ursachen, welche auf den Grad der Labilität einwirken: Annäherung der Aethylenbindung an die negativen Gruppen einerseits, symmetrische Gestaltung der Molekel andererseits, in demselben Sinne auf den Energieinhalt von Einfluss sind.

Zwischen der Wärmeenergie der labilsten und derjenigen der stabilsten Dihydrosäure finden wir einen Unterschied, der durch die Differenz 845,4—836,1 = 9,3 Cal. ausgedrückt wird, also den Werth von 1% überschreitet, während die Beobachtungsfehler bei Stohmann's Bestimmungen in der Regel kaum

1 pro Mille betragen. Von der ganz fundamentalen Bedeutung dieses Energieunterschiedes werden wir im Folgenden eingehender zu sprechen haben.

Von Interesse ist es da zunächst, die Differenzen der Wärmewerthe, welche sich beim Uebergang von der Terephtalsäure zu den einzelnen isomeren Dihydrosäuren ergeben, kennen zu lernen, ebenso die Differenzen beim Uebergang von den Dihydrosäuren zu den Tetra- und Hexahydrosäuren.

Es können nur zwei stellungsisomere Tetrahydrophtalsäuren existiren, die beide von v. Baeyer dargestellt sind, nämlich die labile Δ 2- und die aus dieser durch Umlagerung (Kochen mit Lauge) gebildete stabile Δ 1-Säure:



Δ 2 labil — Δ 1 stabil.

Stohmann hat nur die stabile Form, Δ 1, calorimetrisch gemessen. In ihrer Constitution wie in ihren Eigenschaften ist sie am nächsten der stabilen Δ 1,4-Dihydrosäure verwandt. Die beiden stereoisomeren Hexahydrosäuren sind thermisch, wie schon erwähnt, nicht merkbar verschieden.

Es ergeben sich nun für die einzelnen Uebergänge folgende Beziehungen:

	I Mol.-Verbr.-W. Cal.	II Mol.-Verbr.-W. Cal.	Diff. I—II. Cal.
Δ 2,5-Dihydrosäure	845,4	Terephtalsäure	74,5
Δ 1,5 „	842,7	770,9	71,8
Δ 1,4 „	836,1		65,2
		Δ 1-Tetrahydrosäure	Diff. II—I.
Δ 2,5-Dihydrosäure	845,4		37,4
Δ 1,5 „	842,7	882,8	40,1
Δ 1,4 „	836,1		46,7
		Hexahydros.	Diff. II—I.
Δ 1-Tetrahydrosäure	882,8	929,0	46,2

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass bei der Hydrirung der Terephtalsäure zur Δ 2,5-Dihydrosäure nicht nur die ganze Wärmeenergie von zwei Wasserstoffatomen (69 Cal.) aufgenommen wird, sondern es erfolgt noch darüber hinaus ein Energiezuwachs, der 5,5 Cal. entspricht. Die Δ 2,5-Dihydrosäure stellt also ein Gebilde von enormer Energie dar und dies ist die Ursache ihrer grossen Unbeständigkeit. Aus diesen Gründen kann auch, wie von Baeyer gezeigt hat, die Δ 2,5-Säure nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln aus Terephtalsäure, unter Energieaufnahme, erhalten werden. Findet bei der Hydrirung eine Wärmeentbindung — ein Energieverlust — statt, so entsteht die stabile Δ 1,4-Säure.

Bei dem Uebergang von Δ 2,5-Dihydrosäure in Δ 1-Tetrahydrosäure ist die Energieaufnahme nur 37,4 Cal., also nicht grösser als bei der Hydrirung der Anfangsglieder der Olefinreihe (nach Thomsen und Horstmann) und fast genau ebenso gross wie bei der Hydrirung der Fumarsäure zu Bernsteinsäure nach Stohmann (37,1 Cal.). Diese Wärmeaufnahme wächst bei der Umwandlung von Δ 1,5-Dihydrosäure in die Tetrahydrosäure auf 40,1 Cal. und sie wächst noch weiter bis zu 46,7 Cal., wenn die stabilste der Dihydrosäuren, Δ 1,4, hydrirt wird. Es rührt dies natürlich davon her, dass die Energie des Anfangssystems in derselben Reihenfolge abnimmt, wodurch der zur Anlagerung von H_2 erforderliche Energieaufwand dem entsprechend wachsen muss.

Die bei der Hydrirung von stabiler Δ 1,4-Dihydrosäure zu stabiler Δ 1-Tetrahydrosäure erfolgende Aufnahme von Wärmeenergie, 46,7 Cal., ist fast genau ebenso gross als der Energiezuwachs bei der weiteren Hydrirung der Δ 1-Tetrahydrosäure zu Hexahydrosäure: 46,2 Cal.[1])

---

[1]) Nach Stohmann's Bestimmungen beträgt der Energiezuwachs beim Uebergange von Dihydrobenzol in Tetrahydrobenzol 44,0 Cal., er nähert sich also am meisten denjenigen Differenzen, welche in der Terephtalsäurereihe bei der Umwandlung der stabilsten Dihydrosäure in die stabilste Tetrahydrosäure und beim Uebergang der letzteren in die Hexahydrosäure beobachtet wird, im Mittel 46,4 Cal. Man dürfte hiernach wohl vermuthen, dass das bisher bekannte Dihydrobenzol ebenfalls die stabile Form

Wenn man den Vorgang der Hydrirung aromatischer Körper nicht nur an den Durchschnittswerthen, welche verschiedene Isomere ergeben, misst, sondern bis in's Einzelne verfolgt, so zeigt sich also zunächst, dass ebenso wie in anderen Klassen, auch bei den hydrirten Benzolderivaten der thermische Werth der Aethylenbindungen nicht constant ist. Zwischen den Dihydro- und den Tetrahydroverbindungen schwankt er zwischen 37,4 und 46,7 Cal. und ebenso wenig ist die Energieänderung beim Uebergang von Dihydro- in Benzolkörper eine constante, sie bewegt sich zwischen 65,2 bis 74,5 Cal. in der Terephtalsäurereihe, je nach den in Vergleich gezogenen stellungsisomeren Dihydrosäuren.

Dass die Festigkeit der einfachen Bindungen eine wechselnde ist, in den Tri- und Tetramethylenverbindungen eine ganz andere als in den Penta- und Hexamethylenverbindungen, in den Alkylenoxyden eine andere als in den Alkyloxyden (Aethern), weiss man seit geraumer Zeit aus rein chemischen Erfahrungen. Dass aber in Bezug auf die Festigkeit der Aethylenbindungen ganz das nämliche gilt, dass auch diese durchaus inconstant ist, von Reihe zu Reihe, ja von Glied zu Glied wechselt, ist bisher nicht klar erkannt worden. Denn hierin liegt der Schlüssel für das so eigenartig erschienene Verhalten des Benzols, des Pyridins, Thiophens und anderer ungesättigter Ringsysteme. Das Studium der dynamischen Verhältnisse an der Hand der Thermochemie gestattet das Eindringen in diese bisher anderweitig nicht aufzuklärenden Erscheinungen. Wie sich bei der relativen Wärmeenergie der einfachen Bindung in den Tri- und Tetramethylenverbindungen gezeigt hat, dass sie bedeutend grösser ist als in den Penta- und Hexamethylenkörpern und bei den Oxyden der Alkylene grösser als bei den Oxyden der Alkyle, und wie hierdurch die relative Stabilität und Reactionsfähig-

---

und nicht die labile

darstellt. Dies würde in Uebereinstimmung sein mit den im IV. Abschnitte erwähnten volumetrischen und optischen Erscheinungen, die zu derselben Vermuthung Anlass gaben (vergl. S. 248).

keit aufgeklärt und zahlenmässig bestimmbar wird, so können die thermodynamischen Verhältnisse der Aethylenbindungen in den verschiedenen Körpern ebenfalls Aufschlüsse über Verhalten und Constitution liefern.

Wir haben gesehen, dass, wenn ein Körper aus was immer für Gründen sich aus einem labilen in ein stabileres Gebilde umwandelt, er an Wärmeenergie verliert. Nun ist es eine unbestrittene Thatsache, dass der intacte Benzolkern ein viel beständigeres Gebilde darstellt als irgend eines, auch das beständigste seiner Dihydroabkömmlinge. Während z. B. die stabilste der Dihydroterephtalsäuren, die Δ 1,4-Säure, sich noch mit grösster Leichtigkeit mit Brom und Bromwasserstoff vereinigt und von Permanganat oxydirt wird, ist dies bei den Benzolverbindungen gar nicht, oder wie in dem Falle der Addition von Brom, lange nicht in dem Grade der Fall. Unzweifelhaft ist also der Benzolkern auch gegenüber der stabilsten Dihydroverbindung in viel höherem Maasse beständig als diese gegenüber ihrem labilsten Isomeren. Die nothwendige thermodynamische Consequenz ist aber dann, dass beim Uebergang der Dihydroverbindungen, auch der stabilsten, in Benzolgebilde, wenn dieselben, wie ihre Hydroproducte, Aethylenbindungen enthalten, eine sprunghafte Abnahme an Wärmeenergie erfolgen muss, viel beträchtlicher als die Abnahme des Wärmewerthes, welchen die Umlagerung der labilsten in die stabilste Dihydroform zur Folge hat.

Nun haben wir gefunden, dass die Umwandlung von Hexa- in Tetra- und von Tetra- in Dihydroverbindungen einen Energieverlust von durchschnittlich 45 Cal. bewirkt, die Ueberführung in Benzolverbindungen aber einen solchen von 68 Cal. im Durchschnitt. Die Umlagerung der Δ 2, 5- in Δ 1, 4-Dihydroterephtalsäure hat aber schon eine Energieverminderung von 9,3 Cal. zur Folge und es kann uns demnach in keiner Weise verwundern, dass die Ueberführung von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolkörper einen sprunghaften Energieverlust von ca. 68—45 = 23 Cal. bewirkt.

Um so weniger wird uns diese Ziffer auffallend hoch erscheinen, wenn wir bedenken, dass schon die Verschiebung einer einzigen Aethylenbindung aus der $\beta\gamma$- in die $\alpha\beta$-Stellung zu einer Phenylgruppe (Allyl- und Propenylbenzolderivate) einen

Energieaufwand von ca. 10 Cal. erfordert. Denn wenn im Benzol Aethylenbindungen überhaupt vorkommen, so sind deren gewiss am wahrscheinlichsten drei vorhanden. Und wenn schon Verschiebungen und Consolidirungen von einer Aethylenbindung Energieverluste von bis ca. 10 Cal. zur Folge haben können, so ist es nicht überraschend, dass die Stabilisirung der drei Aethylenbindungen des Benzols beiläufig 23 Cal. erfordert.

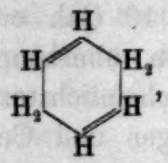
Die sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolgebilde ist also nicht im geringsten in Widerspruch zur Kekulé'schen Constitutionsformel des Benzolringes. Sie steht vielmehr in bester Uebereinstimmung mit der Gesammtheit der thermodynamischen Erfahrungen und insbesondere mit der unumstösslich sicher festgestellten Erscheinung des Energieverlustes bei der Consolidirung labiler Aethylenbindungen.

Eine continuirliche Differenzirung der Wärmewerthe beim stufenweisen Uebergang von den hexahydrirten bis zu den Benzolverbindungen wäre, falls Kekulé's Structurformel die richtige ist, einfach eine Unmöglichkeit. Vielmehr ist in diesem Falle nicht allein eine sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen eine absolute Nothwendigkeit, sondern sowohl die Richtung des thatsächlich beobachteten Sprunges (nach oben) als auch annähernd die Höhe desselben entspricht dem, was der Analogie nach zu erwarten war.

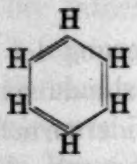
Fragen wir nun schliesslich nach der primären Ursache der Stabilisation der Aethylenbindungen und des correlativen Energieaufwandes bei dem „Benzolwerden", so ist nach dem Vorstehenden auch hierauf die Antwort unschwer zu finden.

Da eine Verschiebung der Aethylenbindung nach einem orientirenden und festigenden Radical hierbei nicht, und insbesondere bei dem Benzol selbst gar nicht in Betracht kommt, so kann nur die andere mögliche Ursache in Frage kommen, nämlich die Herbeiführung der Symmetrie im Molekularbau.

Betrachtet man nun die am meisten symmetrische aller denkbaren Dihydroverbindungen, und zwar das stabile Dihydrobenzol selbst:



so ergiebt schon die unvollkommene Planformel, dass dieses Gebilde bezüglich der Symmetrie nicht hinanreicht an das von allen Seiten absolut symmetrische Benzol Kekulé's:



und ein Blick auf das räumliche Modell macht die Sache noch anschaulicher.

Es kann somit nach den vorhergegangenen Darlegungen keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Grundursache der Stabilität des Benzols, wie man dies ja auch immer vermuthet hat, in der Symmetrie seines Baues zu suchen ist. Allein erst die thermodynamische Untersuchung hat hierfür das zahlenmässige Beweismaterial beibringen können.

Die von Kekulé aus rein chemischen Argumenten dem Benzol beigelegte Structurformel ist also die einzige, welche, in dem volumetrischen und in dem optischen Thatbestand begründet, auch im thermischen Verhalten Bestätigung findet.

Warum die im Benzol und seinen Substitutionsderivaten angenommenen Aethylenbindungen so viel weniger reactionsfähig und so viel beständiger sein sollten als die in den hydrirten Abkömmlingen und in den Körpern der Olefinreihe enthaltenen, erschien bisher unbegreiflich. Wir wissen jetzt, dass bei der Entstehung der „benzolischen" Aethylenbindungen eine bedeutend grössere Wärmemenge austritt als bei der Bildung der hydrobenzolischen und der olefinischen, und die bei der Anwesenheit von drei Aethylenbindungen früher seltsam erschienene Trägheit und Beständigkeit der Benzolverbindungen wird nun mit einem Schlage klar.[1])

---

[1]) Dass dieser Satz nicht etwa, wie bei oberflächlicher Betrachtung vielleicht erscheinen möchte, einen Kreisschluss enthält, wird bei näherer Ueberlegung ohne weiteres ersichtlich.

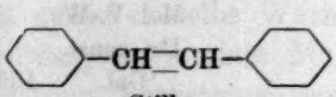
Es ist sehr interessant und wichtig, dass sich ähnliche thermodynamische Verhältnisse auch bei der Synthese mehrkerniger sechsgliedriger Ringsysteme nachweisen lassen.

Einen merkwürdigen Fall dieser Art bietet das Phenanthren, und derselbe lehrt, wie sehr das thermodynamische Studium dazu geeignet ist, über das chemische Verhalten der Körper Aufschluss zu geben.

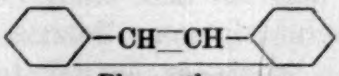
v. Baeyer hatte in seiner ersten Abhandlung über die Constitution des Benzols die Kekulé'sche Formel als unzulässig erklärt, weil doppelte Bindungen nicht nur in offenen, sondern auch in ringförmig geschlossenen Ketten, wie z. B. in den Hydroterephtalsäuren, momentan von Permanganat angegriffen werden.[1]) In der zweiten Abhandlung[2]) zeigt er aber, dass dieser Schluss anfechtbar ist, denn

„Stilben wird von Permanganat in der Kälte momentan oxydirt, Phenanthren dagegen nicht".

„Vergleicht man nun", so fährt v. Baeyer fort, „die Formeln des Stilbens und des Phenanthrens:



Stilben



Phenanthren

so ergiebt sich, dass die Gruppe CH=CH in beiden Substanzen genau dieselbe ist. Die Widerstandsfähigkeit der-

---

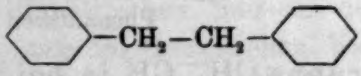
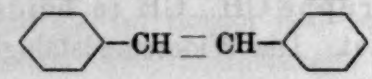
[1]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. **245**, 120 (1888). Dort heisst es: „Die Di- und die Tetrahydroterephtalsäure tragen durchaus den Character ungesättigter fetter Säuren an sich, die Terephtalsäure ist dagegen im höchsten Grade beständig. Verschwunden ist die Aufnahmefähigkeit für Halogene, verschwunden ist die leichte Oxydirbarkeit, welche doch durch den Hinzutritt einer dritten doppelten Bindung verstärkt werden müsste, da die Dihydrosäure merklich schneller von Permanganat angegriffen wird als die Tetrahydrosäure. Hieraus folgt, dass die Terephtalsäure keine doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinne enthalten kann, und es fallen damit die Formeln von Kekulé und von Dewar...." Die Stelle ist besonders interessant, weil hier in sehr bestimmter Weise ausgedrückt wird, dass die Gegenwart von drei doppelten Bindungen im Benzolkern mit der geringen Reactionsfähigkeit desselben als unvereinbar betrachtet wurde.

[2]) Ad. v. Baeyer, Ann. Chem. **251**, 286 (1889).

selben im Phenanthren kann also nur durch die erfolgte Ringschliessung herbeigeführt sein. Da nun das Verhalten der Hydroterephtalsäuren gegen Permanganat beweist, dass in theilweise reducirten Ringen die doppelte Bindung ebenso empfindlich gegen Permanganat ist wie in offenen Ketten, so folgt daraus, dass die Beständigkeit des Phenanthrens nicht der Ringschliessung allein, sondern zugleich auch einem anderen uns unbekannten Umstande zuzuschreiben ist, der ebenso gut die drei doppelten Bindungen in der Kekulé'schen Benzolformel gegen Permanganat widerstandsfähig machen kann, wie er dies bei der einen im Phenanthren thut. Man kann daher aus der Beständigkeit des Benzols gegen Permanganat nicht den Schluss ziehen, dass darin keine doppelten Bindungen vorkommen."

Die Sachlage wird nun sofort klar und der „unbekannte Umstand" wird ersichtlich, wenn das Problem einer thermodynamischen Behandlung unterzogen wird:

Das Stilben entsteht aus dem Dibenzyl durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen. Der thermische Ausdruck dieses Vorganges ist:

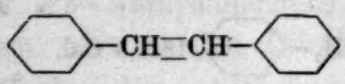
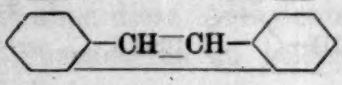
		Mol.-V.-W. Dr. const. Cal.	Diff.
Dibenzyl	 (Stohmann)	1811,3	
			45,6 Cal.
Stilben	 (Derselbe)[1])	1765,7	

Die Differenz der Wärmewerthe ist also hier *annähernd* dieselbe wie zwischen den Hydrobenzolen, den hydrirten Terephtal- und Phtalsäuren, das Energieäquivalent der Aethylenbindungen in diesen Körpern ist also *angenähert* das gleiche.

Aus dem Stilben entsteht nun das Phenanthren durch weitere Entziehung von H_2, aber unter einfacher Kohlenstoffverkettung. Die thermodynamische Wirkung dieses Vorganges ist:

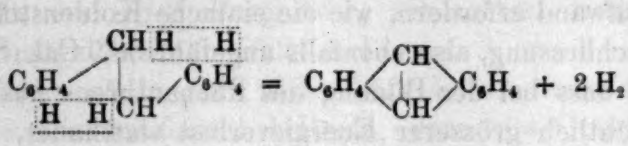
---

[1]) Z. physik. Chem. 10, 412 (1892). In einer früheren Publication, a. a. O. 6, 339 (1890) ist ein etwas kleinerer Werth angegeben, nämlich 1763,2 Cal. Der Unterschied ist für die folgenden Betrachtungen unwesentlich.

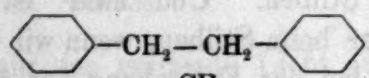
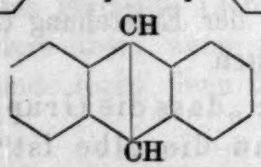
		Cal.	Diff.
Stilben	 (Stohmann)	1765,7	
			72,2 Cal.
Phenanthren	 (Derselbe)	1693,5	

Die Differenz von 72,2 Cal. ist auffallend gross, viel grösser als dies in der Regel bei der Bildung des Sechsringes aus einer offenen Kette beobachtet wurde, z. B. bei der Entstehung von Hexahydrobenzol aus Hexan, von Hexahydrotoluol aus Heptan, oder bei der Ueberführung von Korksäure in Hexahydrophtalsäure etc., in welchen Fällen die Differenz der Wärmewerthe nach Stohmann sehr allgemein nur ca. 58 Cal. beträgt.

In der That zeigt sich — was höchst bemerkenswerth — auch bei dem Uebergang von Dibenzyl in Anthracen

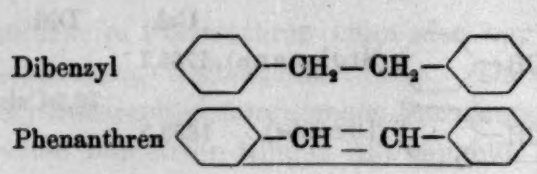


fast genau dieselbe Wärmetönung von 58 Cal. für eine Abspaltung von je einer Molekel Wasserstoff unter gleichzeitiger einfacher Verkettung der Kohlenstoffatome zu einem neuen Sechsringe:

		Cal.	Differenz
Dibenzyl	 (Stohmann)	1811,3	
			2×58,5 Cal.
Anthracen	 (Derselbe)	1694,3	

Der auffallend grosse Energieverlust, welcher beim Uebergang von Stilben zu Phenanthren unter Abspaltung von H_2 erfolgt, nämlich 72,2 Cal., also den Wärmewerth zweier Wasserstoffatome (69 Cal.) sogar überschreitend, muss demnach eine besondere Veranlassung haben.

Betrachten wir nun die Wärmetönung bei der Ueberführung des Dibenzyls in Phenanthren:



so ergiebt sich fast genau derselbe Werth, wie bei Umwandlung des Dibenzyls in Anthracen, also für die Abspaltung von H_2 jedesmal ein Energieverlust von ungefähr 58 Cal.

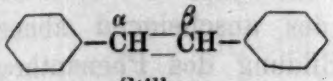
Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass die Ringschliessung, die Entstehung des mittleren Sechsringes, bei der Bildung des Phenanthrens, den normalen Energieaufwand von ca. 58 Cal. erfordert. Wenigstens liegt keinerlei Anhalt vor zu irgend einer anderen Annahme. Alsdann würde aber bei der Bildung des Phenanthrens aus Dibenzyl die Entstehung der Aethylenbindung denselben oder einen annähernd gleichen Energieaufwand erfordern, wie die einfache Kohlenstoffbindung, die Ringschliessung, also ebenfalls ungefähr 58,9 Cal. So ergiebt sich also, dass bei der Bildung des Phenanthrens aus Dibenzyl ein beträchtlich grösserer Energieverlust stattfindet, wenn die Gruppe $—CH_2—CH_2—$ in $—CH=CH—$ übergeht, als wenn dies bei der Entstehung des Stilbens aus Dibenzyl erfolgt. Denn beim Uebergang von Dibenzyl in Stilben beträgt der Energieverlust nur 45,6 Cal. Das Energieäquivalent der Aethylenbindungen im Stilben und Phenanthren ist also verschieden und grösser im Stilben. Und zwar ist es um 58,9—45,6=13,3 Cal. grösser beim Stilben, wenn wir die Zahl 58,9 als den Energieverlust bei der Entstehung der Aethylenbindung im Phenanthren festhalten.

Die Annahme v. Baeyer's: „dass die Gruppe CH=CH in beiden Substanzen genau dieselbe ist", kann also nicht aufrecht erhalten bleiben. Und der „unbekannte Umstand der Beständigkeit des Phenanthrens" ist eben darin zu suchen. Das Stilben wird von Permanganat momentan oxydirt, das Phenanthren gar nicht, weil eben die Aethylenbindung im Stilben eine grössere Wärmeenergie besitzt und daher labiler ist als im Phenanthren.

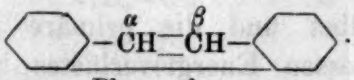
Die Aethylenbindung des Stilbens verhält sich zu derjenigen des Phenanthrens analog wie die labile $\beta\gamma$-Aethylenbindung

zur stabilen $\alpha\beta$-Aethylenbindung in den Propylenbenzolabkömmlingen oder in den Dihydroterephtalsäuren.

Nun ist aber diese Aethylenbindung sowohl im Stilben als auch im Phenanthren zu beiden negativen Phenylgruppen in der $\alpha\beta$-Stellung:



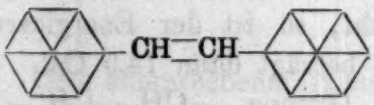
Stilben



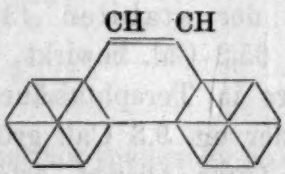
Phenanthren.

Was ist nun die primäre Ursache der relativen Beständigkeit des Phenanthrens gegenüber derjenigen des Stilbens und die Ursache der grösseren Wärmeenergie der Aethylenbindung im Stilben? In der Ringschliessung an sich ist dies, wie v. Baeyer ganz überzeugend darlegt, nicht begründet, da die ringförmigen Hydroterephtalsäuren etc. von Permanganat oxydirt werden. In der $\alpha\beta$-Stellung liegt, wie soeben erwähnt, die Erklärungsmöglichkeit ebenfalls nicht.

Die Sache würde ganz räthselhaft bleiben, wenn man dem Benzol die Diagonalformel beilegte, denn die Constitutionsformeln



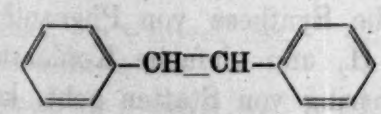
Stilben



Phenanthren

werfen nicht das geringste Licht auf diese Frage.

Ganz anders aber, wenn wir die Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde legen, denn dann haben wir:



Stilben

Phenanthren.

Durch die Verkettung der beiden Phenylreste wird also in diesem Falle nicht nur ein neuer Sechsring gebildet, sondern es wird gleichzeitig der neue Ring in die denkbar symmetrievollste Form gegossen — es entsteht ein neuer Benzolkern

und die Molekel des Phenanthrens ergiebt sich als eine allseitig homogene. Hätte das Phenanthren die erste der beiden obigen Constitutionsformeln, so würde es vermuthlich wie das Stilben und wie die Hydrophtalsäuren etc. von Permanganat oxydirt werden. Durch das „Benzolwerden“ des neuen Ringes hört diese Oxydationsfähigkeit auf wie bei dem Benzol selbst und die primäre Ursache des anscheinend abnorm grossen Energieverlustes bei der Bildung des Phenanthrens und die Ursache der Beständigkeit desselben ist also die Homogenität und Symmetrie des neuen Gebildes.

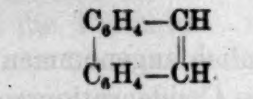
Diese anscheinend abnorm grosse Energieentbindung findet, wie schon oben angedeutet, ihr Seitenstück in den Uebergängen aus der Tetrahydroterephtalsäure in die Dihydroterephtalsäuren und in den Umwandlungen der Dihydroterephtalsäuren in Terephtalsäure (vergl. S. 277).

Wird der Tetrahydrosäure H_2 entzogen, indem die labile Δ 2,5-Dihydrosäure entsteht, so beträgt der Energieverlust 37,4 Cal., wird aber die stabile Δ 1,4-Dihydrosäure gebildet, so ist der Energieverlust um 9,3 Cal. grösser, er beträgt dann 46,7 Cal. Ebenso wird bei der Synthese der Terephtalsäure aus der stabilen Δ 1,4-Dihydrosäure eine Energieabnahme von 65,2 Cal. bewirkt, wenn aber die labile Δ 2,5-Dihydrosäure in Terephtalsäure übergeht, so ist der Energieverlust wieder um 9,3 Cal. grösser und beträgt dann 74,5 Cal.

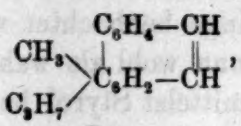
Ganz ebenso erfährt die Gruppe $-CH_2-CH_2-$ im Dibenzyl einen Energieverlust von 45,6 Cal. bei der Umwandlung in die labile Aethylengruppe des Stilbens; bei der Umwandlung in die stabile Aethylengruppe des Phenanthrens verliert aber die Gruppe $-CH_2-CH_2-$ des Dibenzyls eine grössere Energiemenge, nämlich gegen 58,9 Cal.

In derselben Weise, wie die Synthese von Phenanthren aus Stilben durch Austritt von H_2 und einfache Kohlenstoffverkettung zu einem neuen Sechsring von Statten geht, kann man sich das Phenanthren auch aus 1 Mol. Benzol + 1 Mol. Styrol unter Austritt von $2H_2$ gebildet denken. Der Unterschied beruht nur darin, dass im ersteren Falle die Condensation innerhalb ein und derselben Molekel unter Austritt von H_2 erfolgt, während im anderen zwei verschiedene Molekeln unter Austritt von $2H_2$ verkuppelt werden. Ganz analog ist

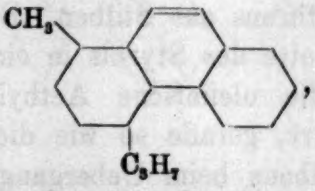
das Reten nach den Untersuchungen von Bamberger[1]) aufzufassen als eine Combination von 1 Mol. Cymol +1 Mol. Styrol minus $2H_2$, wobei der Mechanismus der Synthese derselbe bleibt. Das Reten wäre nichts anderes als ein Homologes des Phenanthrens:



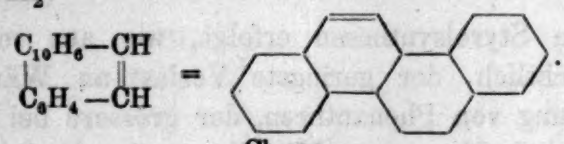
Phenanthren



Reten



Ebenso ist das Chrysen, sowohl nach seiner Synthese, als zufolge seines analytischen Abbaus, nach Bamberger[2]) aufzufassen als eine den obigen beiden Körpern analoge Verbindung, entstanden aus der Vereinigung von 1 Mol. Naphtalin +1 Mol. Styrol $-2H_2$:



Chrysen.

Dem entsprechend ist auch das thermodynamische Resultat dieser Synthesen ein analoges: der Verlust an Wärmeenergie bei der Bildung des neuen Sechsringes ist in allen diesen Fällen ein auffallend grosser, ähnlich wie es bei der Bildung von Phenanthren aus Stilben der Fall ist:

		Mol.-Verbr.-W. Druck const. Cal.	Diff.
Benzol, fest + Styrol, fest,	$C_6H_6 + C_8H_8 = C_{14}H_{14}$	1820,3	$2 \times 63{,}4$
Phenanthren, fest	$C_{14}H_{10}$	1693,5	
Cymol, fest + Styrol, fest,	$C_{10}H_{14} + C_8H_8 = C_{18}H_{22}$	2441,3	$2 \times 66{,}8$
Reten, fest	$C_{18}H_{18}$	2307,8	
Naphtalin, fest + Styrol, fest,	$C_{10}H_8 + C_8H_8 = C_{18}H_{16}$	2275,4	$2 \times 67{,}6$
Chrysen, fest	$C_{18}H_{12}$	2140,3	

[1]) Bamberger u. Hoocker, Ann. Chem. **229**, 102 (1885).
[2]) E. Bamberger, Ber. **26**, 1747 (1893).

Die obigen, nach Beobachtungen von Stohmann[1]) zusammengestellten Wärmewerthe ergeben in allen Fällen Differenzen, die beträchtlich grösser sind als der Wärmewerthverlust von 58 Cal., welcher der Regel nach bei der Entziehung von je H_2 unter einfacher Kohlenstoffverkettung zu einem neuen Sechsringe beobachtet wird.

Es darf nun wohl als wahrscheinlich angenommen werden, dass bei den mittelst Styrol bewirkten Condensationsvorgängen sich dieselben Processe abspielen, wie bei der Synthese des Phenanthrens aus Stilben. Bei der Einfügung der olefinischen Seitenkette des Styrols in einen neuen Sechsring würde demnach die olefinische Aethylenbindung unter Energieverlust stabilisirt, gerade so wie die entsprechende Aethylenbindung des Stilbens beim Uebergang in Phenanthren unter Energieverlust stabilisirt wird. Dass die Differenzen der Wärmewerthe bei den einzelnen Vorgängen nicht gleich gross sind, ist durchaus nicht überraschend, da ja in den verschiedenen Körpern die Energieäquivalente der Aethylenbindungen nicht gleich sind.

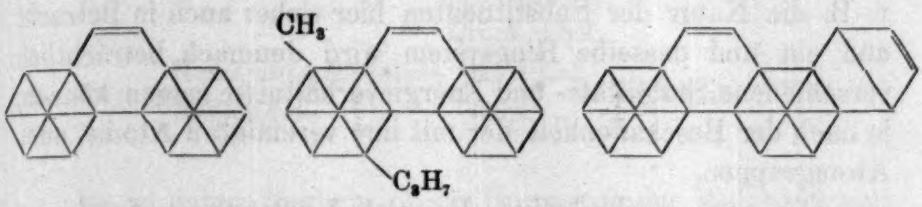
Bei den Styrolsynthesen erfolgt, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, der geringste Verlust an Wärmeenergie bei der Bildung von Phenanthren, der grössere bei derjenigen des Retens und Chrysens. Mit diesen thermischen Erscheinungen stehen die Stabilitätsverhältnisse in Uebereinstimmung. Das Phenanthren lässt sich hydriren und addirt auch verhältnissmässig leicht Chlor und Brom, das Chrysen ist weder hydrirbar noch fähig, Halogen zu addiren. Das Reten ist ebenfalls nicht hydrirbar, giebt auch für sich kein Additionsproduct mit Brom[2]). Aehnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse: das Phenanthren ist am leichtesten, das Reten und Chrysen am schwersten löslich.

---

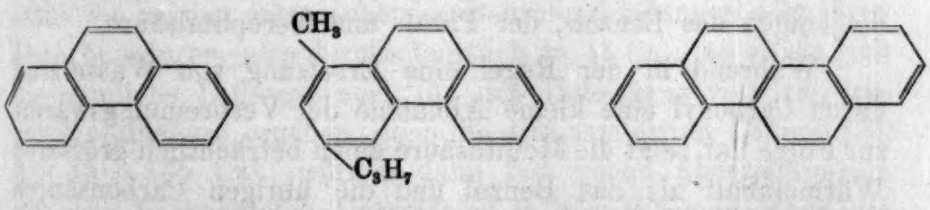
[1]) Z. physik. Chem. **6**, 334 (1890), **10**, 410 (1892). Bei Benzol, Cymol, Styrol wurde die Verbrennungswärme für den festen Aggregatzustand berechnet, indem man mit Stohmann (dies Journ. **40**, 87 [1889]) die Schmelzwärme des Benzols zu 1,9 Cal. setzte und annahm, dass bei den übrigen Körpern die Schmelzwärme sich im Verhältniss der Molekulargewichte ändert, was jedenfalls sehr annähernd zutrifft.

[2]) Dagegen scheint ein lockeres Additionsproduct $C_{18}H_{16}Br_2 . Br_4$ zu existiren; A. G. Ekstrand, Ann. Chem. **185**, 44 (1877).

Die primäre Ursache des abnorm hoch erscheinenden Energieverlustes bei diesen Synthesen wird wohl dieselbe sein wie bei der Bildung von Phenanthren aus Stilben. Die Ursache würde unverständlich bleiben, wenn man dem Benzol die Diagonalformel zuschriebe und demgemäss dem Phenanthren, Reten und Chrysen die Formeln



wobei namentlich das Chrysen als ein aus vollkommen heterogenen Ringsystemen zusammengesetzter Körper erscheint, während unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel diese Körper zu betrachten sind als



also als symmetrische Gebilde, als echte Benzolcondensationen, entstanden durch das „Benzolwerden" des neu gebildeten Sechsringes, wodurch der auffallend grosse Energieverlust bei der Synthese seine Erklärung findet.[1])

Wir haben im Vorhergehenden vielfach gesehen, dass auch bei gleichartigen Reactionen, zum Beispiel bei Entstehung von Aethylenbindungen, oder bei Ringschliessungen, die stattfindenden Energieänderungen sehr verschieden seinen können. Der relative Energieinhalt und die damit zusammenhängende Beständigkeit verschiedener Körper ist eben nicht allein von der Art

---

[1]) Die aus anderen Gründen ebenfalls unzulässige centrische Formulirung würde in den vorstehenden Fällen, wie unmittelbar ersichtlich, den Diagonalformeln vorzuziehen sein.

der Bindung der Atome und ihrer Reihenfolge, von der eigentlichen Structur der Molekel bedingt, sondern die Stabilität einer Verbindung und ihr Energieinhalt ist das Product manigfaltiger und verwickelter Umstände, wobei die wechselnden Intensitäten ein und derselben Bindungsart, Symmetrieverhältnisse, Spannungszustände und andere uns bisher nur zum allergeringsten Theil bekannte Ursachen mit im Spiele sind. So kommt z. B. die Natur der Substituenten hier sicher auch in Betracht und ein und dasselbe Ringsystem wird demnach beträchtlich verschiedene Stabilitäts- und Energieverhältnisse zeigen können, je nach der Beschaffenheit der mit ihm vereinigten Atome oder Atomgruppen.

Ein sehr merkwürdiges Beispiel der letzteren Art bietet die Hexacarbonsäure des Benzols, die Mellithsäure. Die Verbrennungswärme dieses Körpers und die seines Reductionsproductes, der Hexahydromellithsäure, ist von Stohmann[1]) bestimmt worden und aus den betreffenden Zahlen ergiebt sich, wie dieser Forscher nachgewiesen hat, dass die Energieverhältnisse der Mellithsäure wesentlich verschieden sind von denjenigen des Benzols, der Phtal- und Terephtalsäure.

Während in der Regel eine Ersetzung von Wasserstoff durch Carboxyl eine kleine Abnahme der Verbrennungswärme zur Folge hat, zeigt die Mellithsäure einen beträchtlich grösseren Wärmeinhalt als das Benzol und die übrigen Carbonsäuren desselben:

		Mol.-Verbr.-W. Druck const.
Benzol, flüssig	C_6H_6	779,8 Cal.
Benzoësäure	$C_6H_5(CO_2H)$	771,7 „
o-Phtalsäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$	771,6 „
Trimesinsäure	$C_6H_3(CO_2H)_3$	767,6 „
Pyromellithsäure	$C_6H_2(CO_2H)_4$	777,4 „
Mellithsäure	$C_6(CO_2H)_6$	788,2 „

Dieser erhöhte Energieinhalt der Mellithsäure[2]) kommt auch in der Differenz der Wärmewerthe dieser Säure und ihres

---

[1]) F. Stohmann, dies. Journ. [2] **43**, 538 (1891).

[2]) Die Pyromellithsäure zeigt ebenfalls eine grössere Wärmeenergie wie die vorhergehenden Carbonsäuren, aber eine etwas kleinere als das Benzol.

Hexahydroproductes in Erscheinung. Denn beim Uebergang vom Hexahydrobenzol zu Benzol, oder von den Hexahydrophtalsäuren zu den o- und p-Phtalsäuren ist die durchschnittliche Abnahme der Wärmewerthe ca. $68 + 2 \times 45 = 158$ Cal., während sie bei der Umwandlung von Hexahydromellithsäure in Mellithsäure bedeutend kleiner ist und nur 135,7 Cal. beträgt:

	Mol.-Verbr.-W. Druck const.	
Hexahydromellithsäure	923,9 Cal.	135,7 Cal.
Mellithsäure	788,2 „	

Es ist daher fraglich, ob ein Sprung in der Wärmetönung, wie er beim Uebergang von Dihydrobenzol in Benzol oder von den Dihydrodicarbonsäuren zu den Dicarbonsäuren beobachtet wurde, auch bei der Umwandlung von Dihydromellithsäure zu Mellithsäure stattfindet. Nehmen wir an, dass beim Uebergang von der Hexahydro- zur Tetrahydro- und von dieser zur Dihydromellithsäure derselbe Unterschied in der Wärmetönung besteht wie bei den entsprechenden Benzolverbindungen oder ihren Dicarbonsäuren, also durchschnittlich je 45 Cal., so würde sich die nämliche Differenz auch für den Uebergang von Dihydro- zur Mellithsäure ergeben, denn die drei summirten Differenzen, $3 \times 45 = 135$ Cal., würden dann fast genau übereinstimmen mit dem beobachteten Unterschied in den Wärmewerthen der Hexahydro- und der Mellithsäure, nämlich 135,7 Cal.

Diese vielleicht nur zufällige Uebereinstimmung kann freilich zu keinerlei weiteren Schlussfolgerungen berechtigen. Denn die Wärmewerthdifferenz zwischen Hexa-, Tetra- und Dihydromellithsäure mag auch eine andere sein als je 45 Cal. Wäre sie z. B. nur 38 Cal. (was nach den Erfahrungen bei den einzelnen Isomeren in der Terephtalsäurereihe ganz gut möglich erscheint), so würde sich die Differenz zwischen Hexahydro- und Mellithsäure zusammensetzen aus $2 \times 38 + 59{,}7 = 135{,}7$ Cal. Alsdann wäre aber eine sprunghafte Erhöhung der Wärmewerthdifferenzen zwischen der Dihydro- und der Mellithsäure vorhanden, welche ($59{,}7 - 38 = 21{,}7$ Cal.) fast gänzlich gleichkäme dem Sprunge zwischen Dihydrobenzol und Benzol etc.: $68 - 45 = 23$ Cal.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Annahmen kann nur die thermodynamische Bestimmung der bisher unbekannten, partiell hydrirten Mellithsäuren bringen. Vorläufig erscheint die zweite Annahme, als die erfahrungsgemässe, auch als die wahrscheinlichere.

Denn obwohl keineswegs a priori behauptet werden kann, dass der Grad der Stabilität der Aethylenbindungen in der Mellithsäure genau der nämliche sein müsse wie in dem Benzol selbst, oder in den Benzoldicarbonsäuren, so fehlt doch jeder thatsächliche Anhalt, um eine ganz wesentliche Verschiedenheit anzunehmen. Der auffallend bedeutende Energieinhalt der Mellithsäure könnte vielmehr einen anderen Grund haben, nämlich der lockeren Bindung, der Labilität der Carboxylgruppen entspringen. In der That verliert ja die Mellithsäure leicht zwei und sogar drei Molekel Kohlendioxyd, indem sie sich in Pyromellithsäure oder in Trimesinsäure verwandelt. Gegen Halogene verhält sich die Mellithsäure vollkommen ablehnend, was bei der ausschliesslichen Gegenwart von negativen Carboxylgruppen erklärlich ist. Dagegen bekundet die besondere Leichtigkeit der directen Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen den bedeutenden Energieinhalt der Mellithsäure gegenüber demjenigen der Benzoldicarbonsäuren, welche zwei oder vier Wasserstoffatome leicht, aber nur sehr schwer sechs direct addiren.

Heidelberg, im Februar 1894.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVI. Ueber die Alkylat-Derivate des Isochinolins;

von

Ad. Claus.

Wie in meinen früheren Mittheilungen wiederholt ausgeführt ist, führen die bei der Umsetzung der Monoalkylate der Chinaalkaloïde gemachten Erfahrungen zu dem Schluss[1]):

„dass in diesen Alkaloïden dasjenige Stickstoffatom, an welchem die Addition des ersten Halogenalkyl-Moleküles erfolgt — ich bezeichne es darum als I Stickstoffatom, — in seiner Function und also dem Wesen seiner Bindung nach mit dem Stickstoffatom des Isochinolins vollständig übereinstimmt.“

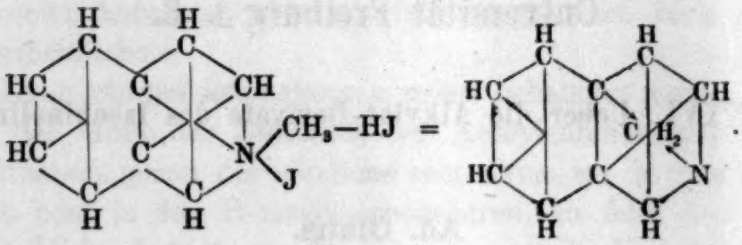
Um für die Eigenschaften derjenigen ätherlöslichen Basen, welche aus den Monoalkylaten der Chinaalkaloïde einerseits, aus den Alkylaten des Isochinolins andererseits bei der Verseifung mit Alkalien entstehen und welche, offenbar wieder tertiärer Natur, in ihren Salzen Verbindungen repräsentiren, die nicht mit den Alkylaten identisch sind, — eine einfache Erklärung zu erhalten, dürfte, wie mir scheint, vor der Hand keine andere Auffassung so geeignet, resp. überhaupt genügend sein, wie die von mir an dem Beispiel des Isochinolin-Jodmethylats erläuterte Interpretation, nach welcher der zweiwerthige Methylenrest[2]), der bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat entsteht, sich in den stickstoffhaltigen Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff

---

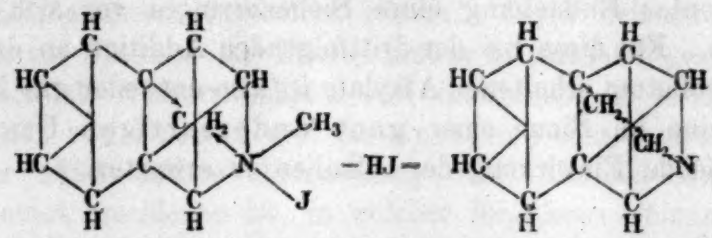
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **45**, 399; Ann. Chem. **269**, 273.

[2]) Natürlich wird in analoger Weise aus den Aethylaten der zweiwerthige Aethylidenrest ($\overset{II}{C}H-CH_3$), aus den Benzylaten der zweiwerthige Benzylidenrest ($\overset{II}{C}H-C_6H_5$) u. s. w., d. h. methylirtes, phenylirtes u. s. w. Methylen abzuleiten sein.

an Stelle ihrer directen centralen Bindung einschiebt, wie es das folgende Schema etwa zum Ausdruck bringt:



Wenn man dieser Definition der so entstehenden Methylen-, oder allgemeiner bezeichnet, Alkyliden-Basen in ihren Consequenzen näher tritt, so gelangt man nothwendig zu der Vorstellung, dass in ihnen das Stickstoffatom im Grossen und Ganzen noch dieselben Functionen haben und die gleichen Reactionsfähigkeiten in analoger Weise entwickeln muss, wie sie für die Muttersubstanzen charakteristisch sind. Denn wenn auch in der oben gegebenen Structurformel des Methylen-Isochinolins z. B. das Stickstoffatom nicht mehr ganz vollständig, so wie im Isochinolin, nämlich nicht mehr nur als Glied des einen Pyridinringes, functionirt, sondern infolge des Einschiebens des Methylenrestes in die centrale Bindung dieses Ringes nunmehr an der Bildung noch zweier neuer, dadurch entstandener Fünferringe betheiligt ist, — so hat es doch immerhin den Charakter eines dreiwerthigen, in allen seinen drei Valenzen mit Kohlenstoff in ringförmiger Bindung befindlichen Stickstoffatoms behalten, ist also im Wesentlichen dem Princip seiner Bindung nach unverändert geblieben. Es wird demnach nicht nur ebenso wie die Muttersubstanz selbst noch der Addition von Halogenalkyl fähig erscheinen müssen, sondern auch für die auf diese Weise sich ableitenden Halogenalkylate der Alkylidenbasen wird sich weiter um so mehr der gleiche charakteristische Verlauf der Umsetzung mit Alkalien von Neuem voraussehen lassen, als durch die Einschiebung eines zweiten Alkyliden-Restes von dem Stickstoffatom aus der Uebergang der durch die erste Einschiebung erzeugten Fünferringe zu Sechserringen bewirkt wird, entsprechend dem folgenden Schema:

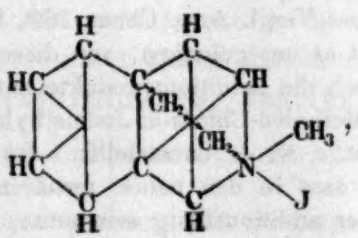


Methylen-Isochinolin-Jodmethylat; Bis-Methylen-Isochinolin.

Um Verwechselungen mit den früher beschriebenen Di-Alkyliden-Derivaten der Chinaalkaloïde[1]) vorzubeugen, welche, aus den Di-Alkylaten dieser Alkaloïde durch Zersetzung mit Kali oder Ammoniak entstanden, nachgewiesener Maassen die beiden Alkylidenreste auf die beiden Stickstoffatome der zweiwerthigen Chinabasen vertheilt enthalten, und welche bereits die Bezeichnung als „Di-Alkyliden-Verbindungen" erhalten haben; nenne ich diese neuen Verbindungen, in denen die zwei Alkylidenreste auf zwei Mal in zwei getrennt auf einander folgenden Reactionen, und zwar unter zweimaliger Functionirung desselben Stickstoffatomes in das Molekül eingeführt sind,

„Bis-Alkyliden-Basen".

Auch in ihnen wird das offenbar wieder dreiwerthige und mit allen drei Valenzen in cyclischer Kohlenstoffbindung verbliebene Stickstoffatom die Additionsfähigkeit Halogenalkylen gegenüber wieder unvermindert entwickeln. Aber für die auf diese Weise gebildeten Alkylate der Bis-Alkyliden-Basen — wie z. B. für das im Verfolg des oben gewählten Beispiels sich ableitende Bis-Methylen-Isochinolin-Jodmethylat:



wird das gleiche Verhalten bei der Einwirkung von Alkalien nun nicht mehr möglich erscheinen, da von dem Stickstoffatom aus das Einschieben eines dritten Alkylidenrestes nur

[1]) Claus, Ann. Chem. 269, 282ff.

noch unter Entstehung eines Siebenerringes vor sich gehen könnte. Für diese bei der drittfolgenden Addition an dasselbe Stickstoffatom erhaltenen Alkylate ist also entweder gar keine, oder eine im Sinne einer ganz andersartigen Umsetzung verlaufende Einwirkung der Alkalien zu erwarten.

Wie schon früher für die Mono-Alkyl-Derivate der Chinaalkaloïde nachgewiesen ist, dass die von ihnen sich ableitenden tertiären Basen, welche man jetzt als Aethyliden-Cinchonidin[1]), Methylen-Chinin[2]) u. s. w. zu bezeichnen hat, noch einmal an demselben Stickstoffatom I[3]) ein neues Molekül Halogenalkyl zu addiren vermögen; so habe ich nun, seitdem ich diese Untersuchungen vor etwa $2^1/_2$ Jahren, wie damals angekündigt[4]), mit allen vier Chinaalkaloïden wieder aufgenommen, ausser der Erledigung mancher anderer Fragen namentlich die oben entwickelten theoretischen Schlussfolgerungen als mit dem Experiment durchaus übereinstimmend nachweisen können. Die betreffenden Untersuchungen, von denen ich die über das Cinchonin in Gemeinschaft mit Hrn. Ulrich, die über das Chinin gemeinschaftlich mit Hrn. Krause, über das Chinidin mit Hrn. Storck und über das Cinchonidin mit Hrn. Pychlau gleichzeitig ausgeführt habe, sind schon Ende des Sommersemesters 1893 zum Abschluss gebracht worden und sind mit Ausnahme der Arbeit über das Cinchonidin[5]) bereits im Juni, resp. Juli 1893 in ausführlicher Beschreibung der hiesigen philosophischen Facultät als Dissertationen von den genannten

---

[1]) Ber. 11, 1820; vergl. das. 13, 2189 ff. u. 2286 ff.

[2]) Das. 14, 79. — Vergl. Ann. Chem. 269, 273 u. 277.

[3]) Inzwischen ist es uns gelungen, von diesen Alkyliden-Derivaten der Chinaalkaloïde auch die Additionsprodukte mit zwei Molekülen Halogenalkyl — z. B. Methylen-Chinin-di-Jodmethylat, Aethyliden-Cinchonidin-di-Jodmethylat u. s. w. — darzustellen. Ist schon dadurch allein direct nachgewiesen, dass in den neuen tertiären Alkyliden-Basen das Stickstoffatom I wieder additionsfähig sein muss, so lassen andererseits die Eigenschaften dieser Alkylate der Alkyliden-Basen keinen Zweifel, dass auch in ihnen die zuerst eingetretene Addition wieder am Stickstoffatom I erfolgt ist.

[4]) Dies. Journ. [2] 45, 400. — Ann. 269, 232.

[5]) Herr Pychlau konnte aus anderen Gründen seine Anmeldung zur Doctorprüfung erst Ende dieses Semesters (Februar 1894) einreichen.

jungen Chemikern eingereicht worden. Diese Zeitverhältnisse bin ich zur Fixirung des Thatbestandes hier deshalb gezwungen ausdrücklich hervorzuheben, weil inzwischen in Lieb. Ann. 277, 277 von Freund und Rosenstein[1]) eine vom 10. September 1893 datirte Abhandlung über Methylderivate des Cinchonins erschienen ist, in welcher für dieses Chinaalkaloïd in Betreff der oben erörterten Beziehungen seiner Methylat-Abkömmlinge im Wesentlichen dasselbe Resultat, wie es unsere Untersuchungen für alle vier Chinabasen ergeben haben, beschrieben ist. Da auf meine Einsprache hin Hr. Freund in durchaus loyaler Weise sein Eintreten in dieses von mir erschlossene Gebiet als durch ein Missverständniss veranlasst erklärt hat, so liegt für mich kein Grund zu irgend einer weiteren Bemerkung betreffs der Priorität vor, vielmehr freue ich mich, unter diesen Umständen die Untersuchung von Freund und Rosenstein als eine willkommene Ergänzung und Bestätigung unserer Beobachtungen begrüssen zu können.

Leider gestattet mir gegenwärtig meine Zeit nicht, unsere ziemlich umfangreichen Untersuchungen[2]) nach gewohnter Weise in übersichtlicher Zusammenfassung schon jetzt zur Veröffentlichung zu bringen, ich muss mich daher hier nur auf die folgenden allgemeinen Bemerkungen, die zum Verständniss des Weiteren nothwendig sein dürften, beschränken.

Genau in Uebereinstimmung mit den Eingangs entwickelten Voraussetzungen gelingt es für alle vier Alkaloïde ohne besondere Schwierigkeiten, bis zu dem Produkt der dritten Additionsphase, das heisst also bis zu den Halogenalkylaten der Bis-Akyliden-Derivate zu gelangen. Und auch für diese Verbindungen trifft das vorausgesehene abweichende Verhalten bei der Zersetzung durch Alkalien durchaus zu, insofern dabei nicht wieder alkylreichere, tertiäre Basen mit dem

[1]) Vergl. Freund u. Rosenstein, Ber. 25, 880 u. Claus, dies. Journ. 45, 389.

[2]) Dieselben beschäftigen sich auch mit neuen Darstellungsmethoden der Mono-Alkyliden-Basen und mit den speciellen Beziehungen derselben zu den quaternären Alkylhydroxyden; sodann mit den Dialkylaten der Alkaloïde und mit den verschiedenen aus ihnen sich ableitenden Basen. Im Uebrigen ist die Dissertation von Ulrich bereits im December 1893 (Freiburg, Wagner's Univers.-Buchdruckerei) im Druck erschienen, und die anderen befinden sich zur Zeit noch unter der Presse.

ganzen Kohlenstoffgehalt entstehen, sondern unter der forcirten Einwirkung des Alkalis eine tiefergehende Zersetzung unter Entwicklung flüchtiger, intensiv riechender Basen veranlasst wird. Ob diese den charakterischen Geruch von Alkylaminen besitzenden Basen wirklich Trialkylamine sind, ob z. B. in den Fällen, in denen dreimal Jodmethyl zur Addition gekommen ist, glatt Trimethylamin aus dem Stickstoffatom I entsteht — müssen wir vor der Hand noch unerörtert lassen: Wir konnten bisher, trotz der Aufwendung von reichlich Material, nicht die zu einer genaueren Untersuchung erforderliche Menge der flüchtigen Produkte beschaffen, und ebenso wenig gestattete bisher die allerdings nur oberflächliche Untersuchung der nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte irgend einen sicheren Schluss auf den Verlauf der Reaction zu ziehen. — Im Uebrigen haben wir schon vor längerer Zeit einen anderen bedeutend bequemeren Weg gefunden, der, ohne den umständlichen und opferreichen Aufbau der Bis-Alkyliden-Base und ihres Alkylates vorauszusetzen, zu der gleichen oder zu einer ganz ähnlichen Zersetzung führt. Er besteht einfach darin, dass man die Chinaalkaloïde mit einem Ueberschuss über drei Moleküle Jodmethyl und mit der nöthigen Menge concentrirter Kalilauge mehrere Stunden im Autoclaven auf 220° bis 230° erhitzt. Schon Bruchtheile von einem Gramm eines Chinaalkaloïdes sind hinreichend, um auf diese Weise den charakteristischen Geruch der entstehenden flüchtigen Basen für längere Zeit deutlich zur Wahrnehmung zu bringen. — Ich wurde auf diese Reaction durch Zufall geführt, indem bei einem Versuch, aus rohem Methylen-Cinchonidin-Jodmethylat, wie es direct als Additionsprodukt erhalten war, durch Erwärmen mit Kali die Bis-Alkyliden-Base darzustellen, in überraschender Weise der widrige Fischgeruch penetrant sich entwickelte. Da das gleiche Präparat nach dem Reinigen diese Reaction nicht mehr erkennen liess, so konnte kein Zweifel sein, dass anhängendes Jodmethyl die Ursache der auffallenden Erscheinung gewesen sein musste, und damit war es denn klar, dass auch direct das Alkaloïd selbst beim Erhitzen mit Jodmethyl und Alkali unter den geeigneten Verhältnissen zu dem gleichen Ergebniss führen musste.

In weiterer Verfolgung dieses Gedankens hat sich dann

das gewiss nicht minder interessante, wie für die ganze Frage nach den Stickstoff-Functionen in den Chinaalkaloïden wichtige Resultat ergeben, dass der gleichen Reaction, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Kali im Rohre unter tiefergehender Zersetzung flüchtige Basen von eigenthümlichem, fischähnlichem Geruch zu entwickeln, das Isochinolin in analoger Weise fähig ist, während das Chinolin unter den gleichen oder ähnlichen Umständen keine Spur von derartigen flüchtigen Alkylamin-Basen entstehen lässt.

Kann es nach dieser Beobachtung wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass auch die gradatim ausgeführte Alkylirung des Isochinolins zu einem entsprechenden Ergebniss führen muss, dass also auch das, oben in der theoretischen Erörterung seiner Formel nach abgeleitete, Bis-Methylen-Isochinolin-Jodmethylat bei der Einwirkung von Alkali unter Entstehung einer flüchtigen Alkylamin-Base zerfallen wird, so musste es doch bei der fundamentalen Wichtigkeit des Gegenstandes geradezu unerlässlich erscheinen, dass nicht nur das Endprodukt der dreimaligen Jodmethyl-Addition, sondern auch ebenso die einzelnen intermediären, aus dem Methylen-Isochinolin gradatim entstehenden Derivate wirklich in Substanz dargestellt und durch die Analyse festgestellt werden. Und man könnte vielleicht fragen, warum ich überhaupt nicht gleich von vorneherein zur Prüfung der Eingangs dieses Aufsatzes besprochenen, theoretischen Auffassungen auf ihre Berechtigung das Isochinolin selbst benutzt, sondern für die experimentellen Nachweisungen und Ausführungen, wenigstens zunächst, die complicirter zusammengesetzten Chinaalkaloïde zu wählen vorgezogen hätte? — Die Antwort auf diese Frage ist eine zweifache: Einmal nämlich ist es der immer noch, trotz des Zincke'schen Patentes, so sehr hohe Preis des reinen Isochinolins, der es überhaupt wünschenswerth macht, dasselbe da, wo es irgend möglich ist, durch ein billigeres Material zu ersetzen; zweitens aber liessen die von uns auf diesem Gebiete bisher gemachten Erfahrungen voraussetzen, dass gerade in diesem Falle die bedeutend billigeren Chinaalkaloïde zugleich auch, nicht trotz, sondern vielmehr eben

wegen ihrer complicirteren Zusammensetzung das günstigere und bequemere Material abgeben würden, insofern gerade der zweite weitere Complex, welcher bei den Reactionen der das Stickstoffatom I enthaltenden (Isochinolin?)-Gruppe unangegriffen bleibt, dem ganzen Molekül eine gewisse Solidität, eine äussere Festigkeit verleiht und somit die Entstehung handlicherer Produkte bedingt, als man nach den bekannten Eigenschaften des einfachen Methylen-Isochinolins in den weiteralkylirten Abkömmlingen dieser Base zu erwarten hatte.

Die Untersuchungen über das Isochinolin, welche ich in dieser Richtung seit einiger Zeit gemeinschaftlich mit Herrn Jutzler wieder aufgenommen habe, haben in der That diese Erwartung im Allgemeinen durchaus bestätigt. Wie schon das Methylen-Isochinolin entsprechend der Beschreibung von Claus und Edinger[1]) eine kaum krystallinische, eher teigige, dazu sehr zersetzliche Substanz ist, die sich jedenfalls nicht so leicht in einer analysen-tauglichen Form erhalten lassen dürfte, so gilt das in noch höherem Grade für die bei der Einführung eines weiteren Alkylrestes entstehenden Derivate. Immerhin aber treten bei den einzelnen Umsetzungsreactionen selbst die sie begleitenden Erscheinungen so unzweideutig hervor und andererseits sind auch die allgemeinen Eigenschaften der aus ihnen hervorgehenden Edukte so charakteristisch, dass man, auch ohne dieses durch Analysen der einzelnen im reinen Zustand isolirten Produkte speciell nachgewiesen zu haben, zu dem Schlusse berechtigt ist, dass wirklich der Verlauf dieser Alkylationsreactionen auch für das Isochinolin im Sinne der oben entwickelten Umsetzungsgleichungen erfolgt.

Wenn daher unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet auch noch weit von einem Abschluss entfernt sind, so möchte ich bei der Bedeutung, welche dieser Gegenstand für die Chemie der Chinolinreihe im Allgemeinen und der Chinaalkaloïde im Speciellen ohne Zweifel hat, mit einer, wenn auch nur kurzen und vorläufigen Veröffentlichung der erhaltenen Resultate um so weniger zurückhalten, als dieselben auch noch nach anderer Richtung hin, den Untersuchungen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 493.

über die Methylirung der Hydrochinoline[1]) gegenüber nicht ohne besonderes Interesse sein dürften.

Für die Darstellung des Methylen-Isochinolines selbst zunächst haben wir trotz zahlreicher Versuche, die zum Theil auf die neuerdings mit den Chinaalkaloïden gewonnenen Erfahrungen gestützt waren, eine wesentliche Verbesserung nicht auffinden können. Zur Verseifung des Isochinolin-Jodmethylates mit Kalilauge verwendet man vortheilhaft das Erstere in der kleinkrystallinischen oder pulverigen Form, in der man es durch Fällen der alkoholischen Lösung mittelst Aether erhält, und trägt dieses Präparat, noch feucht vom Abwaschen mit Aether, in eine mit Aether überschichtete concentrirte Kalilauge in der Kälte unter Schütteln nach und nach ein. Auf diese Weise geht die Umsetzung ganz glatt ohne jede Erwärmung vor sich und es wird namentlich das lästige Zusammenballen, das Bilden von Klumpen, in denen die entstehende ölförmige Base zum guten Theil eingeschlossen ist, vollständig vermieden. Allein aus der gelben ätherischen Lösung, die nach dem Abheben und nach dem Trocknen mit Aetzkalistücken vollkommen blank erscheint, hinterbleibt das Methylen-Isochinolin doch immer wieder nur in der früher beschriebenen unhandlichen Form als ein dickflüssiges, beim Abkühlen butterartige Consistenz annehmendes, röthlich gelbes Oel, das sich auch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen sehnell immer dunkler färbt. — Ebenso haben auch die, bei der Verarbeitung der Chinaalkaloïd-Monoalkylate auf ihre Alkylenderivate zur Erzielung reiner krystallisirter Präparate bewährt gefundenen, neuen Methoden für das Methylen-Isochinolin zu keinem anderen Ergebniss geführt. Diese Methoden bestehen darin, einerseits durch Verseifen der Jodmethylate mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte zunächst die krystallisirten Alkoholate der quaternären Ammoniumbasen, — andererseits durch Umsetzung der Bichromatmethylate mittelst Barythydrat zunächst die quaternären

---

[1]) Vergl. z. B. A. Ferratini, Gazz. chim. 23, 409.

Ammoniumhydroxyde selbst, oder deren Carbonate[1]) darzustellen und dann aus diesen quaternären Verbindungen durch Erwärmen, oder durch Behandeln mit Alkalien, oder auch durch bloses Stehenlassen die Alkylen-Basen zu gewinnen. — Alle diese Reactionen verlaufen, wie schon die sie begleitenden äusseren Erscheinungen auf das unzweideutigste erkennen lassen, für die entsprechenden Derivate des Isochinolins genau in dem gleichen Sinn, wie für die Alkylate der Chinaalkaloïde; aber auch aus den auf diesem Wege gewonnenen Produkten des Isochinolins, dem Methyloxydalkoholat, dem Methyloxydhydrat und dem Methylcarbonat, mit deren genauerem Studium Hr. Jutzler noch beschäftigt ist, lässt sich die Methylen-Base nicht in anderer, als in der oben beschriebenen unliebenswürdigen Form gewinnen. — Als besonders zugänglich sei von den genannten Verbindungen hervorgehoben das:

Isochinolin-Methylbichromat: $\left(C_9H_7N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ \end{matrix}\right.\right)_2 . Cr_2O_7$.

Dasselbe fällt beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Jodmethylat und Kaliumbichromat in der Kälte als orangegelber krystallinischer Niederschlag aus, ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in prächtigen glänzenden, orangefarbenen Schüppchen und Blättchen, die sich beim Erhitzen über 218° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. — Die Krystalle sind wasserfrei und liessen bei der Analyse zu folgendem Resultate gelangen:

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	30,16	30,13 %.

[1]) Es gelingt dieses namentlich gut, wenn man die Bichromatalkylate der Chinaalkaloïde mit einem Ueberschuss von krystallisirtem Aetzbaryt und mit absolutem Alkohol, event. unter vorsichtigem schwachen Erwärmen abreibt, die sodann vom Baryumchromat abfiltrirte alkoholische Lösung mit Kohlensäure übersättigt, bei event. eintretender Trübung von neuem filtrirt und das Filtrat mit Aether überschichtet stehen lässt. Es krystallisiren die kohlensauren Salze der quaternären Alkylderivate — die Carbonatalkylate der Alkaloïde — in schönen, farblosen, wasserhaltigen Krystallen heraus, die zur quantitativen Bestimmung der Beziehung zwischen den Alkylen-Basen und den quaternären Ammoniumoxydhydraten dienen konnten.

Methylen-Isochinolin-Jodmethylat:

$$C_9H_7(CH_2)N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}.$$

Versetzt man die entwässerte ätherische Lösung von Methylen-Isochinolin mit Jodmethyl, so tritt sehr bald eine Trübung der klaren Lösung ein, und nach und nach erfolgt die Bildung einer gelb bis roth gefärbten Ausscheidung, welche zu ihrer Vollendung immerhin einige Zeit in Anspruch nimmt. Der von der ätherischen Lösung getrennte und mit Aether ausgewaschene Niederschlag, offenbar das erwartete Jodmethylat, ist in Wasser wie in Alkohol vollkommen löslich, bleibt aber selbst beim vorsichtigsten Eindunsten dieser Lösungen bei niederer Temperatur in Form einer rothen bis braunen unkrystallinischen, zerfliesslichen Masse zurück, wie sie auch, wenn die Methylenbase ohne Aetherverdünnung mit Jodmethyl direct zusammenkommt, sogleich unter heftiger Einwirkung gebildet wird. Mit scheinbar besserem Erfolg wird das in ätherischer Lösung dargestellte Additionsprodukt nach dem Abspülen mit Aether noch feucht direct in absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung bis zur entstehenden Fällung absoluter Aether zugesetzt. Beim Stehen fällt dann ein körniger, oder eigentlich ein mehr krümliger Niederschlag von gelber Farbe aus; allein die Verbindung in dieser Form der Analyse zugänglich zu machen, hat bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen, denn sobald man das Präparat auf ein Filter bringt, oder sonstwie aus der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit zu isoliren versucht, zerfliesst es, so zu sagen, zusehends unter den Händen zu klebrigen, halbflüssigen Klumpen von rothbrauner Farbe.

Ebenso haben wir auch das Bichromatmethylat des Methylen-Isochinolins durch Umsetzung des Jodmethylats bisher nicht in krystallisirtem, zur analytischen Bestimmung Vertrauen erweckendem Zustand gewinnen können, dasselbe vielmehr immer nur als zusammengeflossene, zähharzige, braune Ausscheidung erhalten, die beim Erhitzen mit Wasser offenbar Zersetzung erleidet, daher an ein Umkrystallisiren nicht denken lässt.

So sehen wir uns vor der Hand in Betreff der analytischen

Belege für die Produkte der zweiten Jodmethyl-Addition auf die Mittheilung der Bestimmung des einzigen bisher krystallinisch erhaltenen Derivates beschränkt, nämlich des, aus dem Jodmethylat in der gewöhnlichen Weise durch Umsetzung mit Chlorsilber und Fällen der so erhaltenen Chlormethylat-Lösung mit Platinchlorid dargestellten,

Methylen-Isochinolin-Methylchloroplatinat:

$$\left(C_9H_7(CH_2)N\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right)_2 . PtCl_4.$$

Das nach dem Umkrystallisiren ein krystallinisches, lehmgelbes Pulver bildende Präparat ist wasserfrei und beginnt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, erst bei 230° sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,86	26,98 %.

Bis-Methylen-Isochinolin: $C_9H_7(CH_2)(CH_2)N$. —

Wenn man das frischbereitete Methylen-Isochinolin-Jodmethylat unter denselben Vorsichtsmasregeln, wie sie oben für die Verseifung des Isochinolin-Jodmethylats (S. 303) angegeben sind, in concentrirte Kalilauge unter einer Aetherschicht einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur tüchtig durchschüttelt, so erfolgt die Umsetzung ersichtlich genau ebenso glatt und schnell, wie es für das Jodmethylat des einfachen Isochinolins beobachtet ist, und beim Eindunsten der von der wässrigen Kalilauge abgehobenen und mittelst Kalistücken getrockneten ätherischen rothen Lösung hinterbleibt in der erwarteten Ausbeute die neu gebildete Base, das Bis-Methylen-Isochinolin, in Form eines braunen, in Wasser durchaus unlöslichen, dicken Oeles. — Wir haben diese, wie es scheint in diesem Zustand recht leicht veränderliche, neue Base noch nicht im Einzelnen auf ihre Salze und sonstige Derivate untersucht, sondern dieselbe nur auf ihre zunächst wichtigste Reactionsbeziehung, nämlich auf ihre Additionsfähigkeit Jodmethyl gegenüber geprüft.

Dabei hat sich denn mit aller Bestimmtheit das wichtige Ergebniss herausgestellt, dass ihr Additionsvermögen ein noch grösseres ist, als das des Mono-Methylen-Isochinolins, inso-

fern in ihrer trocknen, ätherischen Lösung nach Zugabe von Jodmethyl die Ausscheidung des Additionsproduktes wesentlich schneller vor sich geht und nach verhältnissmässig kurzer Zeit im Wesentlichen beendigt ist. —

Sieht das so entstandene Abscheidungsprodukt als röthlich gelber, bröckliger oder flockiger Niederschlag dem früher beschriebenen Jodmethylat der Mono-Methylen-Base recht ähnlich, so theilt es mit dem letzteren auch vollkommen die so unliebsame Eigenschaft, sofort zu einer weichen, ölartig in das Fliesspapier sich einsaugenden Masse zu zerfliessen, sobald beim Filtriren etc. die einzelnen Bröckchen und Flocken die sie einhüllende Aetherschicht verlieren. — Dass aber hier das Jodmethylat einer ganz anderen, neuen Base vorliegt, dass überhaupt bei dieser dritten Jodmethyladdition ein quaternäres Alkylat von ganz andersartiger Reactionsbeziehung, als sie den Produkten der ersten und der zweiten Addition zukommt, entstanden ist, das bringt sich in geradezu unwiderstehlicher Art durch den penetranten, an Häringslake erinnernden Geruch zur Ueberzeugung, welchen auch geringe Mengen dieses Alkylates unter der Einwirkung von Kalilauge sofort in frappanter Weise entwickeln.

Auch die bei dieser mit einer Zerspaltung des Isochinolinkernes verbundenen Umsetzung entstehenden Produkte bleiben dem weiteren Studium des Hrn. Jutzler vorbehalten. Und nur das eine mag hier schon besonders hervorgehoben werden, dass nämlich bei der complexen Reaction, welche die Spaltung des Isochinolins durch Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl und Kali im Rohr auf einmal in einer Operation bewirkt, nicht immer die gleichen Zersetzungsprodukte gebildet zu werden scheinen.

Freiburg, Ende Februar 1894.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

Im Folgenden möchte ich mir gestatten Einiges anzuführen, das zu Gunsten der von mir vertretenen Ansicht bezüglich der Configuration des Benzolkerns spricht. Auch ist es wohl wünschenswerth, andere Thatsachen in Beziehung zu derselben zu bringen, um den Nachweis zu führen, dass dieselbe wohl geeignet ist, viele Beobachtungen besser zu beleuchten, als dies bisher geschah. Manches des im Folgenden angeführten Materials ist schon früher kurz erwähnt worden. Doch dürfte es sich wohl lohnen, dieses etwas eingehender zu besprechen.

In einer Zusammenstellung der verschiedenen im Laufe der Zeit bekannt gewordenen Ansichten über die Constitution des Benzolkerns habe ich die Forderungen aufgestellt, welche wohl hauptsächlich von einer Formel, resp. einer Hypothese über den Bau desselben erfüllt werden müssen, wenn dieselbe allgemeine Anerkennung finden soll. Ueber den einen oder anderen dieser Punkte kann man verschiedener Meinung sein; doch dürften die meisten als berechtigt anerkannt werden.

1. Weitere an eine Hypothese über die Configuration des Benzolkens zu stellende Forderungen.

A) Bei der Darstellung gewisser Disubstitutionsprodukte des Benzols treten nur Ortho- und Paraderivate auf, bei anderen nur Metaverbindungen.[1])

B) Ortho-, Para- und Metaverbindungen zeigen auch noch folgende Unterschiede. M. Schöpf[2]) und P. Fischer[3]) haben nachgewiesen, dass das Halogen im Benzolmolekül verhältnissmässig leicht durch Ammoniak oder ein primäres Amin aus seiner Stellung verdrängt wird, sobald negative Gruppen wie NO_2, CHO, COOH, SO_3H, COC_6H_5 u. s. w. sich in Ortho- und Parastellung zum Halogen befinden. Diese leichte Er-

[1]) S. Vaubel, dies. Journ. [2] 44, 132. — Crum-Brown und J. Gibson, Chem. Soc. 1892, 1, 367.

[2]) M. Schöpf, Ber. 1891, 24, 3771. [3]) P. Fischer, das. S. 3785.

setzbarkeit des Halogens durch die Amidogruppe, resp. den substituirten Ammoniakrest wurde beobachtet für:

α) p-Brom-m-Nitrobenzophenon C_6H_3 1. Br 2. NO_2 4. COC_6H_5.

β) p-Brom-m-Nitrobenzaldehyd C_6H_3 1. Br 2. NO_2 4. CHO.

γ) p-Brom-Sulfobenzaldehyd C_6H_3 1. Br 2. SO_3H 4. CHO u. s. w.

Aus dieser Ersetzbarkeit des Halogens folgerten die oben erwähnten Forscher:

„Das Halogenatom des Benzolkerns ist bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier negativer Gruppen in Ortho- und Parastellung, die gleich oder ungleich sein können, leicht durch andere zu ersetzen; ist nur eine negative Gruppe vorhanden, so findet keine Umsetzung statt, ausser bei der Nitrogruppe."

A. Grohmann bestätigte oben erwähnte Regel durch einige Versuche und machte ausserdem die Beobachtung, dass „die Herausnahme des Halogens aus dem Benzolkerne nicht mehr möglich ist, sobald die eine der negativen Gruppen die Metastellung einnimmt."

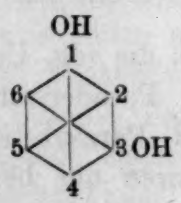
Ortho- und Paraverbindungen unterscheiden sich also durchaus von den Metaderivaten. Es muss demnach für die beiden ersteren etwas Gemeinsames angenommen werden, das sie vor den Metaverbindungen auszeichnet.

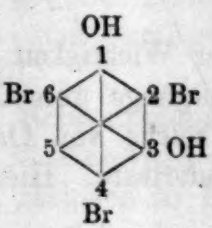
C) Von einiger Wichtigkeit sind auch die sog. Umlagerungen, d. h. Uebergänge von Ortho- in Paraderivate oder umgekehrt, sowie solche von Ortho- und Parasubstitutionsprodukten in Metaderivate. Hier interessiren uns besonders die letzteren.

So liefern die drei Brombenzolsulfosäuren und die drei Bromphenole beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole unter gewissen Umständen (besonders Anwendung hoher Temperatur) in überwiegender Menge dasjenige der Metareihe. Nehmen wir an, es werden die Sulfogruppen zuerst durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so würden wir also die betreffenden Bromphenole als Zwischenprodukte erhalten. In

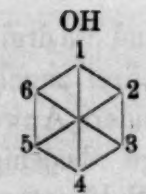
diesen Bromphenolen muss nun, da die Bildung des Metadioxybenzols nachgewiesen ist, zuerst Metabromphenol entstehen, indem sich die Ortho- und Paradioxybenzole unter dem Einflusse von Kaliumhydroxyd nicht in Resorcin verwandeln. Die Bildung des Resorcins aus dem Metabromphenol muss also leichter vor sich gehen, als die der anderen Dioxybenzole aus den entsprechenden Bromverbindungen; es müssen also die Substituenten von Metakohlenstoffatomen leichter auf einander einwirken können. Als Zwischenglied kann sich hierbei vielleicht Metaphenylenoxyd[1]) bilden, das dann unter Aufnahme von Wasser in Resorcin übergeht.

D) Wie allgemein bekannt ist, nehmen Anilin und Phenol beim Bromiren drei Atome Brom auf, welche sich in Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe begeben. Nach meinen Untersuchungen[2]) treten beim Resorcin und Metaphenylendiamin ebenfalls drei Atome Brom in Ortho- und Parastellung. Dagegen wird von den betreffenden Paraverbindungen, nämlich Hydrochinon und Paraphenylendiamin, unter solchen Bedingungen kein Brom aufgenommen. Vielmehr wird das Hydrochinon zu Chinon oxydirt und Paraphenylendiamin condensirt sich anscheinend zu Anilinschwarz, wobei die eine Amidogruppe in Form von Hydroxylamin austritt. Aehnlich verhalten sich die entsprechenden Orthoverbindungen, was wenigstens für Brenzkatechin nachgewiesen wurde. Dieses nimmt ebenfalls kein Brom auf, sondern bildet ein Oxydationsprodukt. Wir haben also hier folgende Vorgänge:

α) 

+ 6 Br = 

+ 3 HBr.

β) 

+ 6 Br = kein Bromsubstitutionsprodukt.

[1]) Vergl. Vaubel, dies. Journ. [2] (1892) 46, 51.
[2]) Vaubel, das. 48, 75.

γ)

+ 6 Br = kein Bromsubstitutionsprodukt.

Die Gruppen OH und NH_2 begünstigen mithin, sobald sie in Metastellung zu einander stehen, die Bromaufnahme, verhindern sie aber, wenn sie sich in Ortho- und Parastellung befinden.

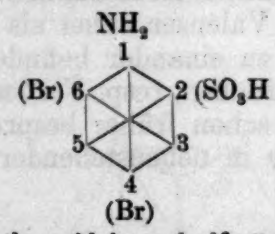
Hieraus kann gefolgert werden, dass die Metastellungen durch eine den Substituenten abstossende Gruppe leicht geschützt werden kann, während die Ortho- und Parastellungen fast unberührt davon bleiben.

Es müssen also die in Metastellung zu einander befindlichen Kohlenstoffatome in innigerem Verhältnisse zu einander stehen als die übrigen.

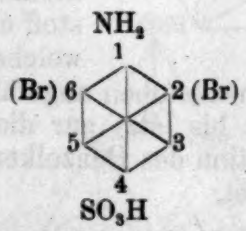
Zu demselben Ergebnisse führte uns auch das unter C) Angeführte.

E) Um dem Einwande zu begegnen, es möchten sich aus den Ortho- und Paraoxy- und Amidobenzolen leichter Oxydadationsprodukte als Bromderivate bilden, sodass obiger Beweis hinfällig würde, wurden noch andere Versuche angestellt, deren Ergebnisse folgende sind.

Sulfanilsäure[1]) nimmt zwei Atome Brom auf, welche sich in Stellung 2 und 6 begeben. Aehnlich wird sich die Orthoamidobenzolsulfosäure verhalten.



Orthoamidobenzolsulfosäure.

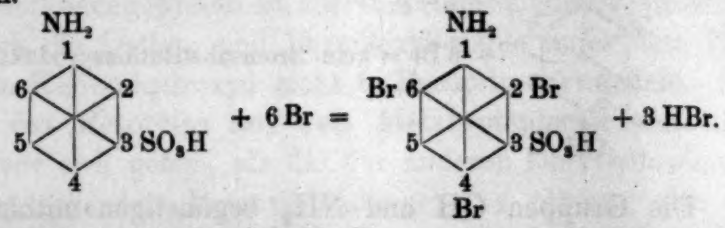


Paraamidobenzolsulfosäure.

In der Metamidobenzolsulfosäure lassen sich 3 Atome Wasserstoff durch Brom substituiren, und zwar geschieht die Aufnahme der beiden ersten Bromatome rasch, die des dritten

[1]) S. Heinichen, Ann. Chem. **253**, 267.

langsam. Die Bromatome werden sich nach Stellung 2, 4 und 6 begeben.

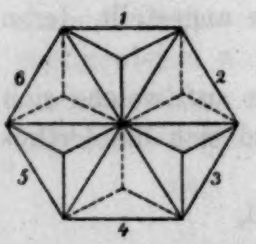


Bekanntlich übt die SO_3H-Gruppe ihren Einfluss dahin aus, die Bromatome in die Metastellung zu versetzen, also in diesem Falle nach 5, da ja die Stellung 1 durch die Amidogruppe besetzt ist. Die Substituirung in 5 verhindert aber die überwiegend stärkere Orientirungskraft der Amidogruppe, welche das Bestreben hat, das Brom in 2, 4 und 6 aufzunehmen.

Es zeigt sich also auch hier wieder, in wie grossem Maasse die sich in Metastellung zu einander befindenden Kohlenstoffatome, resp. deren Substituenten auf einander einwirken.

Den oben erwähnten, an ein Benzolschema zu stellenden Forderungen, müssen wir also noch Folgendes hinzufügen:

Das betreffende Benzolschema muss der Thatache gerecht werden, dass sich Ortho- und Paraverbindungen durchaus unterscheiden von den Metaverbindungen, und dass die in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome in einem eigenthümlichen abhängigen Verhältnisse zu einander stehen.



Diese letztere Forderung können wir nur durch die Annahme erfüllen, dass die in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome sich hinsichtlich ihrer durch Wasserstoff ersetzbaren Valenzen näher als irgend welche anderen zu einander befinden.

Allen den oben angeführten Thatsachen, resp. Forderungen entspricht bis jetzt nur die von mir schon früher besprochene Configuration des Benzolkerns, welche in nebenstehender Figur gegeben ist.

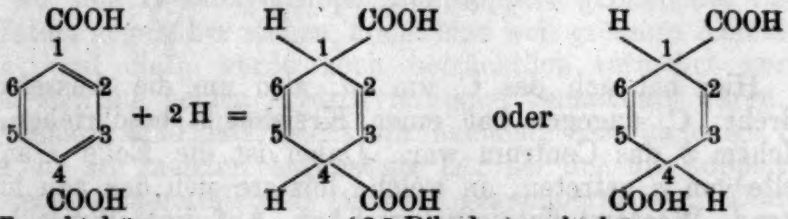
2. Die Reductionsversuche v. Baeyer's und unsere centrische Formel.

Um zu einer befriedigenden Lösung der Constitutionsfrage des Benzols zu gelangen, hat v. Baeyer[1]) eine grosse Zahl

[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. **251**, 258; **256**, 1; **258**, 1 u. 145; **266**, 169; **269**, 145.

von Reductionsversuchen ausgeführt, wobei er zu dem Schlusse kam, dass die Kekulé'sche Formel den Thatsachen am besten gerecht werde. Es ist nun natürlich von grossem Interesse zu erfahren, wie sich unsere centrische Formel gegenüber dieser grossen Menge neuer und oft eigenartiger Thatsachen verhält. Da es uns aber an Raum mangelt, das gesammte von v. Baeyer gelieferte Material zu berücksichtigen und sich auch die hauptsächlichsten Erscheinungen bei den einzelnen Säuren wiederholen, sollen hier nur einige bei der Reduction der Terephtalsäure gefundene Thatsachen hervorgehoben werden.

Aus der Terephtalsäure entsteht durch rasche Einwirkung von Natriumamalgam und unter Anwendung möglichst niederer Temperatur die Δ2,5-Dihydroterephtalsäure, welche in zwei geometrisch isomeren Formen existirt, die aber vollkommen übereinstimmende chemische Eigenschaften besitzen. Nach Kekulé's Formel ergiebt sich folgender Vorgang:

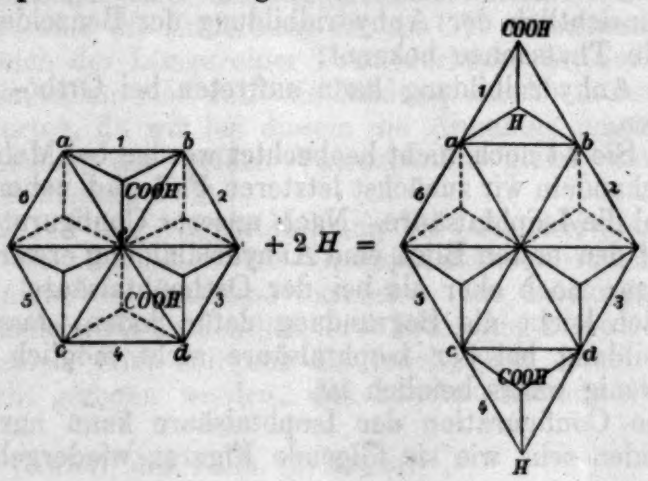


Terephtalsäure Δ 2,5-Dihydroterephtalsäuren.

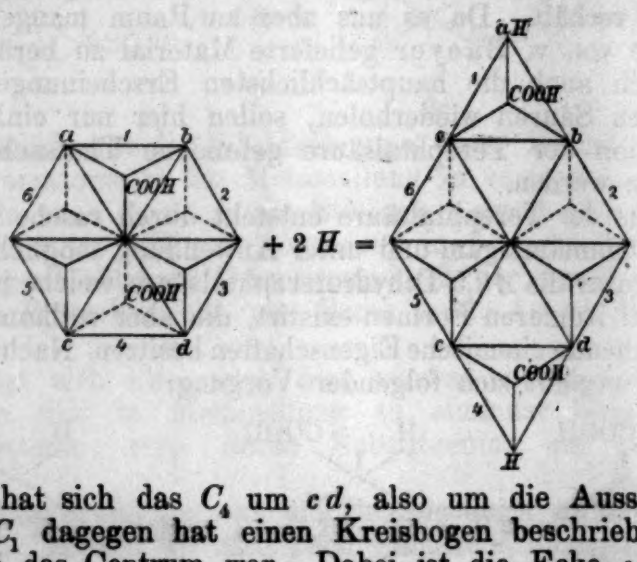
Wie ersichtlich, giebt uns die Kekulé'sche Formel keinen Aufschluss darüber, inwiefern hier geometrisch isomere Formen entstehen können, wobei ich auf den Wechsel der doppelten Bindung aufmerksam mache, ohne indessen näher auf diesen Punkt einzugehen.

Nach unserem Schema würde sich die Bildung der Δ2,5-Dihydroterephtalsäure in folgender Weise vollziehen:

1.



Die Reduction erfolgt, indem sich die Kohlenstoffatome 1 und 4 um die Kanten ab, resp. cd drehen. Es entsteht hierbei die Modification der Δ2,5-Dihydroterephtalsäure, bei welcher sich die Carboxylgruppe und der Wasserstoff gegenüber stehen:

2. 

Hier hat sich das C_4 um cd, also um die Aussenkante gedreht; C_1 dagegen hat einen Kreisbogen beschrieben, bei welchem b das Centrum war. Dabei ist die Ecke e an die Stelle von a getreten, an welche letztere sich das neu hinzutretende Wasserstoffatom gelagert hat. Auf diese Weise haben wir die zweite geometrisch isomere Form der Δ2,5-Dihydroterephtalsäure erhalten, bei welcher sich die Carboxylgruppen auf derselben Seite der Basis des Benzolkerns befinden.

Ebenso lässt sich auch das Auftreten anderer geometrisch isomerer Formen der hydrirten Terephtalsäuren sowie der übrigen Phtalsäuren erklären.

3. Ueber die Anhydridbildung einiger Benzolderivate.

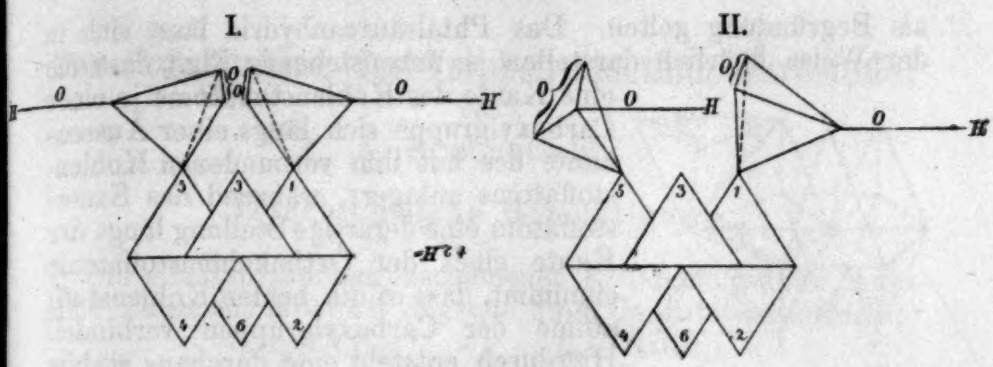
Hinsichtlich der Anhydridbildung der Benzolderivate sind folgende Thatsachen bekannt:

a) Anhydridbildung kann auftreten bei Ortho- und Paraderivaten.

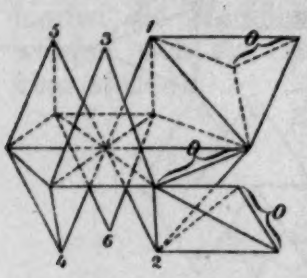
b) Sie ist noch nicht beobachtet worden bei Metaderivaten.

Behandeln wir zunächst letzteren Fall und nehmen wir als Beispiel die Isophtalsäure. Nach unserer Configuration könnte hier auf den ersten Blick eine Anhydridbildung erwartet werden und sogar noch eher als bei der Orthophtalsäure. Trotzdem lässt sich leicht die Begründung dafür finden, dass eine Anhydridbildung bei der Isophtalsäure nicht möglich oder vielmehr wenig wahrscheinlich ist.

Die Configuration der Isophtalsäure kann nur eine von den beiden sein, wie sie folgende Figuren wiedergeben.

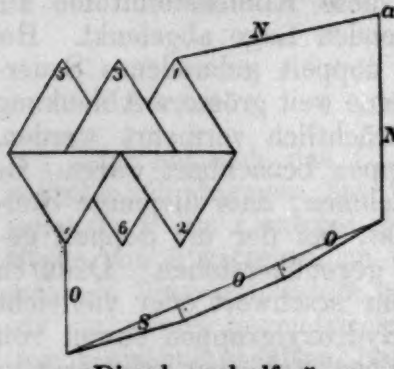

I.
II.
O
H
O
H
O
H

als Begründung gelten. Das Phtalsäureanhydrid lässt sich in der Weise figürlich darstellen (s. nebenstehende Fig.), dass die eine Kante des Kohlenstoffatoms je einer Carboxylgruppe sich längs einer Aussenkante des mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms anlagert, während das Sauerstoffatom eine derartige Stellung längs der Kante eines der Orthokohlenstoffatome einnimmt, dass es die beiden Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen verbindet. Hierdurch entsteht eine durchaus stabile Formation und können wir dies vielleicht als Grund für die Leichtigkeit der Bildung des Orthophtalsäureanhydrids ansehen.



Phtalsäureanhydrid.

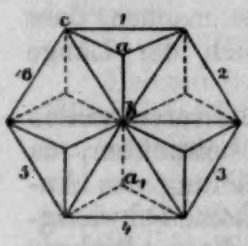
Die Anhydridbildung der Paraderivate ist bisher wenig beobachtet worden. Für die Terephtalsäure ist nach unserer Configuration eine solche wohl möglich, aber nicht wahrscheinlich. Dagegen lässt sich dieselbe recht wohl durch unser Schema wiedergeben bei solchen Derivaten, bei denen die Anzahl und die Bindungsart der Atome der ein Anhydrid bildenden Gruppen derartig ist, dass die Entfernung zwischen den paraständigen Kohlenstoffatomen ausgefüllt wird, z. B. bei der Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4\langle\begin{matrix}N=N\\SO_3\end{matrix}\rangle$. (S. nebenst. Fig.)



Diazobenzolsulfosäure.

In Betreff der näheren Erklärung der Figur sei noch bemerkt, dass sich die beiden Stickstoffatome im Punkte *a* doppelt binden.

Es erübrigt nun noch bei der Besprechung der Anhydridbildung die Configuration der Chinone eingehender zu betrachten, in Betreff welcher ich mich jedoch auf das früher Gesagte beschränken kann. „Man nimmt häufig an, dass in den eigentlichen Chinonen die zwei Sauerstoffatome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind; doch kann man sie auch als Diketon auffassen. Denkt man sich die Sauerstoffatome so an die Kohlenstofftetraëder gelegt, dass sie sich in der Richtung der Kanten *a b* und *a′ b* erstrecken, so können sich die Sauerstoffatome im Mittelpunkte *b* verbinden oder wenigstens äusserst nahe an einander kommen.“ Wir können sie bei dieser Art der Verknüpfung sowohl als Diketone auffassen, wie auch als solche Gebilde, bei denen die beiden Sauerstoffatome mit einander gebunden sind.



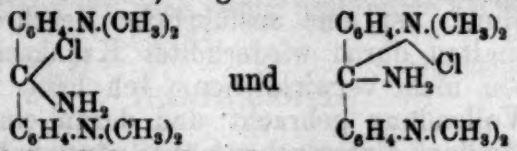
Zur Constitution der Triphenylmethan-Farbstoffe;

von

A. Rosenstiehl.

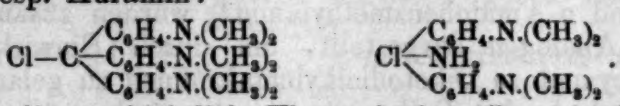
Geschichtliche Berichtigung.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung über „Auramin“ vergleicht Stock[1]) folgende zwei Constitutionsformeln:



und drückt sich bei Gelegenheit der ersteren folgendermassen aus:

„Aus neuester Zeit liegt eine von Rosenstiehl[2]) versuchte nähere Begründung der zuerst von Hofmann[3]), dann von Richter[4]) ausgesprochenen Ansicht vor, wonach die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe Ester der Carbinolbasen sind. Es wäre danach folgendes die Structurformel für Hexamethylviolett, resp. Auramin:



.“

Was die geschichtliche Thatsache betrifft, so ist Hr. Stock vollständig im Irrthum.

Die Arbeit, in welcher ich zum ersten Male die Ansicht aussprach, dass Rosanilinfarbstoffe Ester amidirter aromatischer Alkohole sind, ist im Jahre 1880[5]) erschienen.

Die angeführten Citate aber entsprechen späteren Arbeiten. Die von A. W. Hofmann ist 1885, und die V. v. Richter's 1888 veröffentlicht worden.

Es ist also viel richtiger zu sagen, dass „die von Rosenstiehl zuerst ausgesprochene Ansicht, später durch A. W. Hofmann und V. v. Richter unterstützt worden ist.“

---

[1]) Stock, dies. Journ. [2] **47**, 403 (1893).
[2]) Rosenstiel, Compt. rend. **116**, 194 (1893).
[3]) A. W. Hofmann, Ber. **18**, 770 (1885).
[4]) V. v. Richter, das. **21**, 2477 (1888).
[5]) Rosenstiehl, Soc. chim. Paris **33**, 342 u. 426 (1880).

Ueber einige neue Synthesen von Diketochinazolin;

von

A. Stewart.

(Vorläufige Mittheilung.)

Schon vor drei Jahren veröffentlichte ich eine Notiz über einige Thioderivate des o-Amidobenzamids[1]) (eigentlich Thiodiketochinazoline), der eine ausführliche Beschreibung folgen sollte. Abgehalten durch wiederholtes Kranksein konnte ich mein Vorhaben nicht verwirklichen. Ich habe nun genannte Arbeit zur Vollendung gebracht und daran eine noch nicht ganz fertige analoge Untersuchung über neue synthetische Darstellungsverfahren von Diketochinazolinen geschlossen, welche voraussichtlich in kurzer Zeit der Veröffentlichung übergeben wird. Da in letzter Zeit in dieser Richtung viel gearbeitet wird, sehe ich mich veranlasst, auch hierüber eine kurze Mittheilung zu machen.

Die bereits bekannten Verbindungen, o-Amidobenzoylanilid[2]) und o-Amidobenzmethylamid[3]) wurden zusammen mit weiteren Analogen dargestellt, um durch Einwirkung von Phenylisocyanat zu Diketodialkylchinazolinen zu gelangen. Es entstand jedoch eine Reihe interessanter Anlagerungsprodukte von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CO—NH.R\\NH—CO—NHC_6H_5\end{cases}$. Aus Anthranilsäure, resp. o-Amidobenzamid und Phenylisocyanat wurden analoge Körper erhalten, die sich zu Diketo-γ-phenylchinazolin vom Schmelzpunkt 273°—274° anhydrisiren lassen. Durch Einwirkung von Harnstoff auf genannte Alkylamide bilden sich direct Diketo-γ-alkylchinazoline (vergl. Abt, dies. Journ. [2] 39), welche sich schwer verestern lassen. So wurden z. B. das Diketo-γ-äthylchinazolin von Söderbaum[4]), Schmelzpunkt 195°—196°, und Diketo-γ-allylchinazolin vom Schmelzpunkt 183° erhalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 415.
[2]) Kolbe, das. **30**, 476.
[3]) Weddige, das. **36**, 150.
[4]) Ber. **23**, 2186.

Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten Anthranilsäuren;

von

W. Wielandt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Beim Schmelzen von Benzylanthranilsäure (farblose Schuppen, Schmelzp. 169°—170°), welche aus Anthranilsäure und Benzylchlorid dargestellt wurde, mit der molekularen Menge Harnstoff entsteht die sehr wenig beständige Carbamidobenzylanthranilsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\N(C_7H_7)CONH_2\end{cases}$, während mit überschüssigem Harnstoff Benzyldiketochinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\N—CO\end{cases}C_7H_7$ gebildet wird. Dasselbe zersetzt sich oberhalb 360° ohne zu schmelzen und steht in seinen Eigenschaften dem Benzoylenharnstoff sehr nahe.

Phenylanthranilsäure und Harnstoff geben nur Phenyldiketochinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\N—CO\end{cases}C_6H_5$, mikrokrystallinisches Pulver, welches sich ebenfalls oberhalb 360° ohne zu schmelzen zersetzt.

Trinitrophenylanthranilsäure (rothgelbe Nadeln, Schmelzp. 265°—266°) aus Pikrylchlorid und Anthranilsäure dargestellt, giebt mit Harnstoff Trinitrophenyldiketochinazolin,

$$C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\N—CO\end{cases}C_6H_2(NO_2)_3,$$

schwach gelblich gefärbte Nadeln.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die drei oben genannten Säuren verläuft ebenfalls verschieden.

Benzylanthranilsäure giebt das leichtzersetzliche, bei 165° bis 166° schmelzende Additionsprodukt, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NCONHC_6H_5\end{cases}C_7H_7$.

Die beiden anderen Säuren liefern Diphenyl- und Phenyltrinitrophenyldiketochinazolin, von denen das erste bei 234°—235°, das zweite bei 237°—238° schmilzt. Die beiden letztgenannten Körper entstehen auch aus den Säuren und Phenylharnstoff.

Durch Schmelzen der 3 genannten Säuren mit Thioharnstoff entstehen schwefelfreie Produkte, unter denen sich in ziemlich schlechter Ausbeute die 3 durch Schmelzen mit Harnstoff erhaltenen Diketochinazoline isoliren liessen. Auch gegen Phenylsenföl reagiren sie nicht unter Bildung von schwefelhaltigen Körpern, Phenyl- und Trinitrophenylanthranilsäure geben dabei in sehr geringer Menge dieselben Produkte wie mit Phenylharnstoff und Phenylisocyanat.

Ich bin damit beschäftigt, die entsprechenden Verbindungen der Nitrophenylanthranilsäure[1]) und Amidophenylanthranilsäure[2]) darzustellen.

Leipzig, im März 1894.

Zur Abhandlung „Ueber Naphtolätherderivate III“ von P. Heermann;

von

C. Duisberg.

In der Abhandlung „Ueber Naphtolätherderivate III“ hat P. Heermann auf S. 134 im Hefte Nr. 2 u. 3 dieses Journals als neue Thatsache mitgetheilt, dass die α_1-Amido-β_1-naphtoläthersulfosäuren sich zur Darstellung „grüner, substantiver, zugleich aber auch chromziehender Farbstoffe von bedeutender Echtheit“ verwenden lassen, und führt als Beispiele derartiger Farbstoffe die aus Benzidin und Salicylsäure einerseits und Amidonaphtoläthersulfosäure und Dioxynaphtalinsulfosäuren andererseits erhältlichen Produkte an. Diese Angabe nöthigt mich zu der Bemerkung, dass die erwähnten Thatsachen nicht neu sind, sondern bereits vor längerer Zeit von einem Chemiker der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, und zwar nicht von P. Heermann, welcher bis zum 30. September 1893 in genannten Fabriken thätig war, aufgefunden und bereits durch das englische Patent Nr. 15056 vom 20. August 1892 (im Druck erschienen am 1. September 1893) sowie durch das französische Patent Nr. 187365 vom 16. Juli 1892 (im Druck erschienen am 19. November 1892) veröffentlicht sind.

Da Hrn. P. Heermann diese Sachlage nicht unbekannt geblieben sein wird, so hätte er wohl auf die Quelle hinweisen können.

Elberfeld, im Februar 1894.

---

[1]) Schöpf, Ber. 23, 3441.
[2]) Graebe, Ann. Chem 276, 1.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester;

von

Franz Krückeberg.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Ein lebhaftes Interesse haben stets die Verbindungen hervorgerufen, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf substituirbare Körper der aliphatischen Reihe entstehen, da man nicht vorhersagen konnte, ob das neue Produkt eine sogenannte „Azo- oder Hydrazonverbindung“ ist.

Während man früher solche Stickstoffverbindungen aus naheliegenden Gründen als „Azoverbindungen“ betrachtete, ist man, durch einzelne Beweise gestützt, jetzt geneigt, die meisten Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Fettkörper entstehen, als „Hydrazone“ anzusehen. In vielen Fällen ist diese Frage noch eine offene, und man muss bei solchen Verbindungen die Konstitution des stickstoffhaltigen Complexes zu ermitteln suchen.

So nehmen z. B. C. Beyer u. Claisen[1]) von dem Phenylazoacetessigaldehyd, dargestellt aus dem Natriumsalz des Acetessigaldehyds und Diazobenzolchlorid, an, dass es eine „Azoverbindung“ sei, da der Aldehyd mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat liefert. In gleicher Weise führen sie den Nachweis für Phenylazoacetylaceton und Phenylazodibenzoylmethan, welche auch mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate geben. Dieses Phenylazoacetylaceton ist isomer mit dem von Japp und Klingemann[2]) aus Benzolazoaceton durch Acetyliren dargestellten Phenylazoacetylaceton. Letztere führen nun den exacten Beweis, dass in diesem Falle eine Hydrazonverbindung vorliegt. Desgleichen zeigen sie, dass die von ihnen dargestellte Phenylazopropionsäure[3]) mit der von E. Fischer aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin gewonnenen übereinstimmt. Ebenso weist R. Meyer[4]) die Identität des Benzol-

[1]) Ber. 21, 1697. [2]) Das. 20, 3398. [3]) Das. S. 2942.
[4]) Das. 21, 118.

azomalonsäureäthers mit dem Phenylhydrazon des Mesoxalsäureäthers nach. Zu ähnlichen Betrachtungen gelangt in neuerer Zeit H. v. Pechmann[1]), welcher die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Malonsäure studirt und ferner aus Benzoylchlorid und Benzolazoacetylaceton (nach Angaben von Beyer u. Claisen) eine Verbindung hergestellt hat, die durch Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzanilid gab, ein Beweis, dass auch in diesem Falle ein Hydrazon vorlag. Zu gleichen Ergebnissen gelangte W. Wislicenus[2]) durch die Untersuchungen über die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone. Auch Bamberger's[3]) schöne Untersuchungen über Diazobenzolchlorid und Acetessigester liefern überzeugende Beweise dafür, dass früher viele als „Benzolazokörper" aufgefasste Verbindungen „Hydrazone" sind.

Aehnlich wie bei dem Malonsäure- und Acetessigester ein Wasserstoffatom durch Metalle und Radicale ersetzt werden kann, lässt sich bekanntlich auch bei den Cyanfettsäureestern, welche eine normale Cyan-(C≡N)-Gruppe in α-Stellung besitzen, das Wasserstoffatom, welches an dasselbe C-Atom gebunden ist, das die Reste CN und $COOC_2H_5$ führt, durch Metalle oder Radicale ersetzen.

Daher versuchte ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Homologen auf Cyanessigäthylester.

Die Untersuchung dieser Reaction führte bald zu bemerkenswerthen Ergebnissen, insofern das Bestehen von zwei sich scharf unterscheidenden Modificationen des erwarteten „Benzolazocyanessigesters" erwiesen wurde. Aehnliche Resultate zeigten sich bei Anwendung von homologen Diazoverbindungen, doch traten manche unerwartete Erscheinungen im physikalischen Verhalten der isomeren Modificationen auf.

Wenn im Folgenden die aus Cyanessigester hervorgegangenen Körper in bisher üblicher Weise als Benzolazo-, Toluolazo-, Xylolazo-Verbindungen bezeichnet werden, so soll damit nicht ihre wirkliche Constitution ausgedrückt sein. Vielmehr sind die stabilen (β)-Verbindungen sicher Hydrazone, also der sogenannte β-Benzolazocyanessigester =

---

[1]) Ber. 25, 3190. [2]) Das. S. 3456. [3]) Das. S. 3201.

$$CN-C(COOC_2H_5)=N-N=HC_6H_5$$

das Phenylhydrazon des unbekannten Cyanoxalesters oder kürzer: Phenylhydrazoncyanessigester. Bezüglich der Constitution der labilen α-Verbindungen lassen sich nur unsichere Vermuthungen aufstellen.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester.

100 Grm. Cyanessigäthylester wurden in 500 Grm. absolutem Alkohol gelöst, mit 100 Grm. essigsaurem Natron und 1000 Grm. 50procent. Alkohol versetzt und zu dieser abgekühlten Mischung allmählich eine äquivalente Menge (124 Grm.) Diazobenzolchlorid hinzugefügt, erhalten aus 82 Grm. Anilin, 400 Grm. Wasser, 322 Grm. 25procent. Salzsäure und 62 Grm. Natriumnitrit und 160 Grm. Wasser. Es fand zunächst eine Trübung statt, und nach weiterem Zusatz von Diazobenzolchlorid eine Ausscheidung von gelben Krystallen. Letztere wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Wasser nachgewaschen. Beim öfteren Herstellen dieses Produktes machte ich die Beobachtung, dass die reichliche Gegenwart von essigsaurem Natron oder Abstumpfen der noch im Ueberschuss vorhandenen Salzsäure durch kohlensaures Natron die Ausbeute bis zur fast theoretischen Menge brachte, während ein Ueberschuss von Salzsäure die Ausbeute verringerte.

Der auf diese Weise erhaltene Körper schmilzt zunächst ungereinigt bei 110°—120°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Ligroïn schwerer, in Wasser unlöslich. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden sehr schöne, gelbseideglänzende Nadeln erhalten, die zwischen 106° bis 108° schmolzen.

Die Analyse ergab Werthe, die der erwarteten Verbindung, dem „Benzolazocyanessigester“ $C_{11}H_{11}N_3O_2$ entsprachen.

0,339 Grm. Substanz gaben bei 20° und 748 Mm. Luftdruck 58,5 Ccm. = 19,42 % N.

0,313 Grm. Substanz gaben 0,697 Grm. CO_2 = 60,73 % C, und 0,145 Grm. H_2O = 5,15 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	60,83	60,73 %
H	5,07	5,15 „
N	19,35	19,42 „.

Kaliumsalz des Esters.

Um aus diesem Ester durch Verseifen die Benzolazocyanessigsäure zu erhalten, wurden 10 Grm., in absolutem Alkohol gelöst, mit der durch Titriren bestimmten äquivalenten Menge absoluter alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach kurzer Zeit hatten sich gelbe Krystalle ausgeschieden, die abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet wurden. Da nun einige damit ausgeführte Kali- und Stickstoffbestimmungen zu keiner Formel führten, lag der Gedanke nahe, dass die Verbindung Krystallwasser oder Alkohol enthielt.

3 Grm. Substanz, im Luftbade bei 80° getrocknet, verloren 0,4 Grm. an Gewicht, gleichzeitig machte sich ein phenolartiger Geruch bemerkbar, sodass eine partielle Zersetzung nicht ausgeschlossen erschien. Daher wurden nochmals 1,3366 Grm. im evacuirten Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet, welches etwa drei Wochen in Anspruch nahm. Die wasserfreie Substanz gab durch die Analyse folgende Resultate:

1. 0,25 Grm. Substanz gaben bei 18° und 764 Mm. Luftdruck, 35,4 Ccm. = 16,44 % N.

0,537 Grm. Substanz gaben 0,174 Grm. K_2SO_4 = 14,53 % K.

Die Verbrennung führte ich mit Kupferoxyd und Bleichromat im Bajonettrohr aus.

0,39 Grm. Substanz gaben 0,736 Grm. CO_2 = 51,47 % C und 0,15 Grm. H_2O = 4,33 % H.

2. 0,291 Grm. Substanz gaben bei 16° und 748 Mm. Luftdruck 33,5 Ccm. = 16,64 % N.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,1105 Grm. K_2SO_4 = 14,94 % K.

0,256 Grm. Substanz gaben 0,484 Grm. CO_2 = 51,56 % C und 0,99 Grm. H_2O = 4,29 % H.

	Berechnet für $C(N_2C_6H_5K)CNCOOC_2H_5$	Gefunden: 1.	2.
C	51,76	51,47	51,56 %
H	3,92	4,33	4,29 „
K	15,29	14,53	14,94 „
N	16,47	16,44	16,64 „
O	12,55	13,24	12,57 „.

Krystallwasserbestimmung des Kaliumsalzes.

1. 1,3366 Grm. Substanz verloren 0,1873 Grm. H_2O = 14,08 % H_2O.
2. 0,4873 Grm. Substanz verloren 0,0655 Grm. H_2O = 13,64 % H_2O.

	Berechnet auf 2 Mol. H_2O $C_{11}H_{10}KN_3O_2+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	14,12	14,08	13,64 %.

Das Kaliumsalz ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich; bei längerem Liegen an der Luft verliert es sein Krystallwasser und löst sich dann schwer in Wasser wieder auf. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurden durch Zusatz von Metallsalzlösungen flockige, in Wasser fast oder ganz unlösliche Niederschläge erhalten, so durch Silbernitrat gelbe, lichtbeständige Flocken, durch Kupferacetat eine hellgrüne Fällung, durch schwefelsaures Eisenoxydul ein grüner Niederschlag; Bleiacetat, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür erzeugten helle oder mehr dunkelgelbe Fällungen.

Wie die Analyse ergeben hatte, war keine Verseifung, sondern unter Wasserbildung für ein Wasserstoffatom Kalium eingetreten. Weder durch Erhitzen des Esters in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, noch durch achtstündiges Kochen am Rückflusskühler gelang es, den Ester zu verseifen. Es schied sich stets das bekannte Kaliumsalz: $C_{11}H_{10}N_3O_2K$ aus.

0,5275 Grm. Substanz gaben 0,176 Grm. K_2SO_4 = 14,96 % K.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_3O_2K$:	Gefunden:
K	15,29	14,96 %.

Der hieraus dargestellte freie Ester ergab an Stickstoff:

0,2768 Grm. Substanz gaben bei 21° und 754 Mm. Luftdruck 48,1 Ccm. = 19,62 % N.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
N	19,35	19,62 %.

Es musste demnach durch Säuren der unveränderte Ester aus dem Kaliumsalz gewonnen werden. Zu dem Zwecke wurde eine gewogene Menge des Kaliumsalzes, in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Normal-Salzsäure versetzt, wodurch eine harzartige, klebrige Masse ausgeschieden wurde. Ein zweiter Versuch mit sehr verdünnten Lösungen gestaltete

sich günstiger. 10 Grm. des Kaliumsalzes wurden in 3 Lit. destillirtem Wasser gelöst, und die genau berechnete Menge Normal-Salzsäure, ebenfalls auf 3 Lit. Wasser verdünnt, hinzugefügt. Es trat sofort eine Trübung ein, und nach 48 Stunden hatte sich der Niederschlag zu Boden gesetzt, sodass er abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt werden konnte, wodurch rhombische, schön ausgebildete Krystalle erhalten wurden, welche den Schmelzp. 82° zeigten.

Die Verbrennung ergab, dass diese Verbindung mit dem obigen Ester gleich zusammengesetzt war.

0,3318 Grm. Substanz gaben bei 16° und 749 Mm. Luftdruck 56 Ccm. = 19,38 % N.

0,2893 Grm. Substanz gaben 0,643 Grm. CO_2 = 60,62 % C und 0,142 Grm. H_2O = 5,45 % H.

	Berechnet auf den Ester $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	60,82	60,62 %
H	5,07	5,45 „
N	19,35	19,38 „.

Eigenthümlicher Weise wurde nun durch Hinzufügen der Kaliumsalzlösung zu einem Ueberschuss von verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure) ein sich bedeutend schneller abscheidender Niederschlag erhalten, welcher ausgewaschen und aus Ligroïn (Siedep. 120°—130°) umkrystallisirt bei 116°—118° schmolz, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn den Schmelzp. 106°—108° zeigte. Die Verbrennung ergab die Uebereinstimmung mit der ursprünglichen Substanz.

0,3027 Grm. Substanz gaben bei 21° und 755 Mm. Luftdruck 52 Ccm. = 19,43 % N.

0,349 Grm. Substanz gaben 0,77556 Grm. CO_2 = 60,6 % C und 0,1674 Grm. H_2O = 5,32 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	60,82	60,60 %
H	5,07	5,32 „
N	19,35	19,43 „.

Da nun anscheinend zwei Isomere vom Schmelzp. 82° und 106°—108° entstanden waren, so versuchte ich die Eigenschaften derselben näher kennen zu lernen, und habe der Einfachheit halber im Folgenden den bei der Herstellung zunächst

gewonnenen Körper mit „α“ (labile Form), den anderen mit „β“ (stabile Form) bezeichnet.

Die α-Verbindung lässt sich auf verschiedene Weise ziemlich glatt in die isomere β-Verbindung überführen, welche sich als die beständigere erwies.

Erhitzt man den α-Körper auf etwa 130°, so erhält man nach dem Erkalten die β-Modification. Dieselbe Umwandlung geht vor sich, wenn man die alkoholische Lösung (α) nach Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure längere Zeit erwärmt, oder den „α“-Körper mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr auf 80° erhitzt. Am bequemsten und reinsten lässt sich der stabile β-Körper aus der wässrigen Kaliumsalzlösung durch Einleiten von Kohlensäure gewinnen. Ferner entsteht durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine kalte, wasserfreie, alkoholische Lösung des α-Körpers der β-isomere.

Dagegen gelang sicher die Umwandlung der β- in die α-Modification nur mit Hülfe des Kaliumsalzes und einem Ueberschuss von Mineralsäuren oder Essigsäure. Einmal glückte dieselbe auch durch gelindes Sieden mit Essigsäureanhydrid, während durch Erhitzen damit im Einschlussrohr auf 140° die α- in die β-Modification übergeführt wurde. Eine Acetylirung des Esters wurde durch Essigsäureanhydrid nicht erzielt.

Beide Isomere sind optisch inactiv. Eine 2,5procent. Lösung in einer Schicht von 20 Cm. Länge zeigte nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren.

I. Lösungsmittel: abs. Alkohol.

a) α-Verbindung.

6,914 Grm. bei 17° gesättigte Lösung enthielten 0,175 Grm. Substanz = 2,54 gelöst in 100.

b) β-Verbindung.

12,895 Grm. bei 17° gesättigte Lösung enthielten 0,318 Grm. Substanz = 2,47 gelöst in 100.

Während man die Löslichkeit in Alkohol als eine gleiche, etwa 1 : 40, ansehen kann, zeigten sich erhebliche Unterschiede in der Löslichkeit der Isomeren in Benzol.

II. Lösungsmittel: Benzol.

a) α-Verbindung.

10,333 Grm. bei 17° gesättigte Lösung enthielten 0,214 Grm. Substanz = 2,07 gelöst in 100.

b) β-Verbindung.

12,593 Grm. bei 17° gesättigte Lösung enthielten 3,211 Grm. Substanz = 25,5 gelöst in 100.

Einwirkung von Ammoniak auf den Ester.

Etwa 100 Grm. der bei 108° schmelzenden Verbindung wurden in der genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst, und trocknes Ammoniakgas in die abgekühlte Lösung geleitet. Die gesättigte Lösung wurde dann in einem geräumigen Exsiccator verdunstet, und diese Operation durch Evacuiren desselben beschleunigt. Es schieden sich bald rhombische Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 82° zeigten. Wie die Analyse bewies, hatte sich die isomere β-Verbindung gebildet.

0,2725 Grm. Substanz gaben bei 19° und 757 Mm. Luftdruck 46 Ccm. = 19,33 % N.

0,2312 Grm. Substanz gaben 0,5135 Grm. CO_2 = 60,69 % C und 0,113 Grm. H_2O = 5,43 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	60,83	60,69 %
H	5,07	5,43 „
N	19,35	19,33 „.

Ferner wurde trocknes Ammoniakgas in eine warme alkoholische Lösung des Esters geleitet, dieselbe zum Schluss in der Kälte gesättigt und etwa 14 Tage lang verschlossen stehen gelassen. Durch Verdunsten dieser Lösung bei etwa 80° wurden feine, gelbe Nadeln erhalten, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bei 245° schmolzen. Durch Eintritt von NH_2 an Stelle des Aethoxyls (OC_2H_5) war das Amid der „Benzolazocyanessigsäure“ gebildet.

0,128 Grm. Substanz gaben bei 18° und 752 Mm. Luftdruck 33 Ccm. = 29,46 % N.

0,2233 Grm. Substanz gaben 0,4705 Grm. CO_2 = 57,46 % C und 0,0929 Grm. H_2O = 4,62 % H.

	Berechnet für $C(N_2C_6H_5H)CNCONH_2$:	Gefunden:
C	57,45	57,46 %
H	4,26	4,62 „
N	29,79	29,46 „.

Das Säureamid ist leicht löslich in Eisessig, schwerer löslich in Alkohol oder Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gegen Säuren und Alkalien ist es auffallend beständig, indem es weder durch Kochen mit conc. Salzsäure noch durch Erhitzen im Einschlussrohr bei 150° verändert wurde. In wässriger Kalilauge löst es sich bei gelindem Erwärmen auf und bildet das in dünnen, grossen Blättchen, aus conc. Aetzkalilösung oder Alkohol, krystallisirende Azobenzolkaliumcyanacetamid, welches in Wasser gelöst, auf Zusatz von Säuren das unveränderte Benzolazocyanacetamid (Schmelzpunkt 245°) abscheidet. Durch längeres Kochen mit wässriger Kalilauge zersetzt es sich langsam unter Entweichen von Ammoniak und Anilin; auch bildet sich dabei Cyankalium.

Aus der isomeren β-Verbindung (Schmelzp. 82°) gewinnt man durch Einleiten von Ammoniak in ihre alkoholische Lösung und Verdampfen derselben das gleiche Amid vom Schmelzp. 245°.

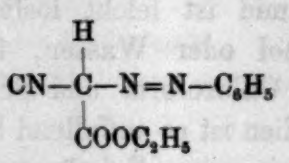
Während im December 1892 über die obigen, sowie einige im Folgenden mitgetheilte Versuche eine kurze Mittheilung von mir[1]) veröffentlicht wurde, erfuhr ich zufällig, dass Hr. A. Haller[2]) schon vor etwa 4 Jahren die Einwirkung von Diazobenzol-, o- und p-Toluolverbindungen auf Cyanessigester studirt hatte. Bei Beginn meiner Untersuchungen habe ich diese Mittheilung übersehen und bin unabhängig von Hrn. Haller zu obigen Resultaten gelangt. Derselbe lässt auf Natriumcyanessigester ($CNCHNaCOOC_2H_5$) die äquivalente Menge Diazoverbindungen einwirken und erhält nach dem Reinigen der entstandenen Produkte:

Benzolazocyanessigester, Schmelzp. 124,9°,
o-Toluolazocyanessigester, Schmelzp. 133°,
p-Toluolazocyanessigester, Schmelzp. 74,4.

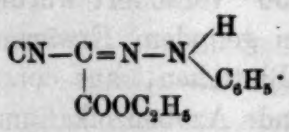
---

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 580.
[2]) Compt. rend. 106, 1171.

Ferner hat er festgestellt, dass die Ester alkalilöslich sind und unverändert durch Schwefelsäure ausgeschieden werden. Aus diesem Grunde schreibt er ihnen die Constitution von „Azoverbindungen" zu, z. B.:



und nicht die einer „Hydrazonverbindung":



Da ich wesentliche Verschiedenheiten, insbesondere die Bildung einer isomeren Modification gefunden hatte, war voller Grund vorhanden, meine Untersuchungen fortzusetzen.

Haller giebt den Schmelzpunkt der Benzolazoverbindung zu 125° an, während ich denselben für die α-Modification bei 106°—108° gefunden hatte. Ich stellte daher die Verbindung nach Haller's Angaben her und muss bestätigen, dass dem so bereiteten Ester der Schmelzp. 125° zukommt. Der nach meinen Angaben hergestellte Benzolazocyanessigester schmilzt ungereinigt bei 110°—120°; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn (Siedep. 120°—130°) wurde der Schmlzp. bei 106°—108° gefunden. Durch mehrere Krystallisationsversuche mit Aether und Chloroform wurde festgestellt, dass die daraus erhaltene α-Verbindung unverändert bei 125° schmilzt, dagegen durch Umkrystallisiren aus höher siedenden Lösungsmitteln leicht eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirkt wird, indem die α-Verbindung theilweise in die β-Modification übergeht. Es gelang sogar, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol die α-Verbindung vollkommen in die bei 82° schmelzende isomere überzuführen.

Nachdem so der Widerspruch zwischen Haller's und meinen Angaben aufgeklärt war, wurde versucht, durch weitere Erforschung des chemischen Verhaltens der isomeren Verbindungen Licht in ihre Constitution zu bringen. Zu diesem Zwecke sollten zuerst Substitutionsprodukte gewonnen und deren Verhalten studirt werden.

Derivate des Benzolazocyanessigesters.

I. Aethylbenzolazocyanessigester.

Das sehr reactionsfähige Kaliumatom im Benzolazokaliumcyanessigester lässt sich durch verschiedene Radicale leicht ersetzen. So entstand durch Erhitzen dieses Salzes mit der genügenden Menge Bromäthyl und ein Wenig absolutem Alkohol im Einschlussrohr auf 100° die entsprechende Aethylverbindung, neben Bromkalium. Die aus dem Einschlussrohr vom Bromkalium abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in absolutem Aether aufgenommen, durch Filtriren vom ungelöst gebliebenen Bromkalium getrennt, und auf dem Wasserbade der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit, in der sich nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator krystallinische Abscheidungen zeigten. Nach Hinzufügen von einigen Tropfen Aether erstarrte fast die ganze Masse, und der durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge getrennte Körper krystallisirte aus Alkohol in grossen, fast farblosen Rhomboëdern aus. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich und schmelzen bei 72°.

0,156 Grm. Substanz gaben bei 18° und 759 Mm. Luftdruck 23,4 Ccm. = 17,3 % N.

0,253 Grm. Substanz gaben 0,587 Grm. CO_2 = 63,34 % C und 0,146 Grm. H_2O = 6,41 % H.

	Berechnet für $C(N_2C_2H_3C_6H_5)CN.COOC_2H_5$:	Gefunden:
C	63,67	63,34 %
H	6,12	6,41 „
N	17,14	17,40 „.

II. Benzoylbenzolazocyanessigester.

Behandelt man das Kaliumsalz, in Benzol suspendirt, mit Benzoylchlorid und erhitzt etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so entsteht Benzoylbenzolazocyanessigester, der in Lösung geht, neben als Krystallmehl sich abscheidendem Chlorkalium. Durch Verdampfen der Lösung erhält man gelbgefärbte Krystalle, aus denen durch mehrmaliges Reinigen mit Benzol und Alkohol weisse Nadeln vom Schmelzp. 158° gewonnen wurden.

0,1348 Grm. Substanz gaben bei 11° und 753 Mm. 15 Ccm. = 13,15% N.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,43 Grm. CO_2 = 67,01% C und 0,079 Grm. H_2O = 5,02% H.

Berechnet für $C(N_2COC_6H_5C_6H_5)CNCOOC_2H_5$:		Gefunden:
C	67,29	67,01%
H	4,67	5,02 „
N	13,08	13,15 „.

Die Benzoylverbindung ist in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer, in Benzol leicht löslich.

III. Carboxäthylbenzolazocyanessigester.

10 Grm. trockner Kaliumbenzolazocyanessigester wurden mit der äquimolekularen Menge Chlorkohlensäureester und ein wenig Benzol im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Nach mehreren Stunden hatte sich eine weisse Krystallmasse ausgeschieden. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade getrocknet, in absolutem Aether aufgenommen und vom ungelöst gebliebenen Chlorkalium abfiltrirt. Aus dem klaren Filtrat krystallisirten schöne weisse Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 107° zeigten.

0,1576 Grm. Substanz gaben bei 15° und 763 Mm. Luftdruck 19,8 Ccm. = 14,77% N.

0,1538 Grm. Substanz gaben 0,328 Grm. CO_2 = 58,16% C und 0,072 Grm. H_2O = 5,2% H.

Berechnet für $C(N_2COOC_2H_5C_6H_5)CNCOOC_2H_5$:		Gefunden:
C	58,13	58,16%
H	5,19	5,20 „
N	14,53	14,77 „.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aethyl-, Benzoyl- und Carboxäthylbenzolazocyanessigester.

Erwärmt man Aethylbenzolazocyanessigester mit einem Ueberschuss alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich aus der Lösung ein weisses Kaliumsalz ab, welches in Wasser gelöst, auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure die schwach gelbgefärbte Aethylbenzolazocyanessigsäure, bei 147° schmelzend, liefert.

0,0934 Grm. Substanz gaben bei 13° und 759 Mm. Luftdruck 15,4 Ccm. = 19,46% N.

0,126 Grm. Substanz gaben 0,2794 Grm. CO_2 und 0,59 Grm. H_2O = 60,50% C und 5,2% H.

	Berechnet für $C(N_2C_6H_5C_2H_5)CNCOOH$:	Gefunden:
C	60,83	60,50 %
H	5,07	5,20 „
N	19,36	19,46 „.

Wie leicht ersichtlich, ist diese Säure mit dem Ausgangsmaterial isomer.

Ganz verschieden von dem Aethylbenzolazocyanessigester verhalten sich die Benzoyl- und Carboxäthylverbindungen. Während ersterer verseift wird, werden bei letzteren die darin enthaltenen Benzoyl- und die Carboxäthylgruppe unter Regenerirung des Kaliumbenzolazocyanessigesters abgespalten, aus dem man, je nachdem man verfährt, die beiden Isomeren wieder gewinnen kann.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethyl-, Benzoyl- und Carboxäthylbenzolazocyanessigester.

Ganz analog dem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge, wurde durch alkoholisches Ammoniak aus der Aethylverbindung das bei 155° schmelzende, fast farblose Aethylbenzolazocyanacetamid gewonnen.

0,19 Grm. Substanz gaben bei 13° und 759 Mm. Luftdruck 41,6 Ccm. = 25,84% N.

	Berechnet für $C(N_2C_2H_5C_6H_5)CNCO.NH_2$:	Gefunden:
N	25,93	25,84 %.

Dagegen entstand aus der Benzoyl- und Carboxäthylverbindung mit alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte, unter Abspaltung der darin fungirenden elektronegativen Radicale, das oben beschriebene Benzolazocyanacetamid, welches bei 245° schmilzt. Auch in ganz wasserfreier Lösung war es nicht möglich, ein Amid, resp. Diamid aus den beiden Estern zu erhalten. So gab z. B. eine mit trocknem Ammoniak übersättigte Benzollösung des Carboxäthylbenzolazocyanessigesters gleichfalls das bei 245° schmelzende Azobenzolcyanacetamid.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Benzolazo- und Aethylbenzolazocyanessigester.

10 Grm. Benzolazocyanessigester wurden mit 2 Mol. (6 Grm.) Aetzkali in 100 Grm. Wasser etwa eine Stunde lang

gekocht. Es schieden sich nach dem Erkalten krystallinische Blättchen aus, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich waren. Mit verdünnten Mineralsäuren geben sie violett gefärbte Lösungen. Aus Wasser lassen sie sich gut umkrystallisiren, und man erhält gelbliche Nadeln, die bei 178° schmelzen. Die Analyse und das Verhalten dieser Verbindung ergeben, dass dieselbe das Amid des Benzolazo- oder vielmehr der isomeren „Phenylhydrazonessigsäure" ist:

$$CH(N_2HC_6H_5)CO.NH_2.$$

1. 0,1052 Grm. Substanz gaben bei 20° und 749 Mm. Luftdruck 24,2 Ccm. = 25,93% N.

2. 0,122 Grm. Substanz gaben bei 14° und 760 Mm. Luftdruck 26,8 Ccm. = 25,90% N.

1. 0,1532 Grm. Substanz gaben 0,33 Grm. CO_2 und 0,0786 Grm. H_2O = 58,68% C und 5,7% H.

2. 0,164 Grm. Substanz gaben 0,3536 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O = 58,8% und 5,83% H.

	Berechnet für $CH(N_2HC_6H_5)CO.NH_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,90	58,68	58,80 %
H	5,52	5,70	5,83 „
N	25,76	25,93	25,90 „.

Die Entstehung des Amids entspricht folgender Gleichung

$$\begin{matrix} CN.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{matrix} + 2KOH + H_2O =$$

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ H{-}C{=}N{-}N.H_5H_5 \end{matrix} + K_2CO_3 + C_2H_5OH.$$

Das Carboxäthyl ist also eliminirt, und das Cyan unter Aufnahme von Wasser in $CONH_2$ umgewandelt worden.

Das Säureamid löst sich leicht in verdünnten, schwerer in conc. Säuren mit violetter Farbe auf. Aus der conc. salzsauren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit grüne Nadeln aus, die sehr hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser lösen. Um eine Analyse dieser Substanz auszuführen, wurde ein Wenig über Aetzkali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,095 Grm. Substanz gaben bei 16° und 760 Mm. Luftdruck 16,8 Ccm. = 20,62% N.

	Berechnet für $\begin{matrix}CHN—NHC_6H_5\\ \vert\\ CONH_2 . HCl\end{matrix}$:	Gefunden:
N	21,05	20,62 %.

Da das Salz sehr leicht Feuchtigkeit anzieht, konnte ich kein besseres Resultat erzielen.

0,1246 Grm. Substanz gaben 0,0893 Grm. AgCl = 17,73 % Chlor.

	Berechnet für $CHN_2HC_6H_5CONH_2HCl$:	Gefunden:
Cl	17,79	17,73 %.

Die alkoholische Lösung des Säureamids reducirt Fehling'sche Lösung und giebt mit Silbernitrat einen Silberspiegel. Kocht man das Säureamid mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge, so erhält man unter Ammoniakentwicklung benzolazoessigsaures Kali, aus dessen Lösung man durch Mineralsäuren die freie Benzolazoessigsäure oder richtiger „Phenylhydrazonessigsäure" gewinnen kann. Sie ist schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Aus Aether-Ligroïnlösung krystallisirt sie in kleinen, gelben Nadeln. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 137°, indem sie bei 130° sich schon bräunt.

0,0926 Grm. Substanz gaben bei 19° und 760 Mm. Luftdruck 13,8 Ccm. = 17,13 % N.

	Berechnet für $\begin{matrix}H—CN—NHC_6H_5\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$:	Gefunden:
N	17,07	17,13 %.

Die alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat durch Hinzufügen von wenigen Tropfen Ammoniak ein gelbes Silbersalz, das sich ziemlich schnell, auch im Dunkeln, bräunt und zuletzt schwarz färbt.

Die meisten Metallsalzlösungen gaben mit der alkoholischen Lösung keinen, oder nur einen sehr geringen Niederschlag; so erhielt ich mit Kupferacetatlösung einen geringen grünlichen Niederschlag, nur mit neutralem Bleiacetat eine schöne gelbe Bleiverbindung.

Das Blei wurde durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen desselben mit Schwefelsäure als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,272 Grm. Substanz gaben 0,156 Grm. $PbSO_4$ = 39,12 % Pb.

$$\text{Berechnet für } \begin{array}{l} CHN_2HC_6H_5 \\ | \\ COO \\ COO \\ | \\ CHN_2HC_6H_5 \end{array} > Pb \quad : \qquad \text{Gefunden:}$$

Pb	38,72	39,12 %.

V. v. Richter und H. Münzer[1]) haben schon früher versucht Benzolazoessigsäure darzustellen, indem sie aus Benzolazoacetessigester zunächst durch Ketonspaltung Benzolazoaceton bereiteten und dieses durch Oxydation in die Benzolazoessigsäure überführen wollten. Sie gelangten auf diesem Wege nicht zu dem gewünschten Resultate. Besser glückte es Elbers[2]), der aus Phenylhydrazin und Glyoxylsäure Phenylhydrazonessigsäure darstellte, die sich mit der obigen Benzolazoessigsäure vollkommen identisch erwies.

Schliesst man aus diesem Befunde rückwärts, so gelangt man zu dem Ergebniss, dass das Kaliumsalz des sog. Benzolazocyanessigesters die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CN.C{=}N{-}NKC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array}$$

hat, also das Salz des Phenylhydrazoncyanessigesters ist.

Aehnlich wie Benzolazocyanessigester wurde auch Aethylbenzolazocyanessigester zu verseifen versucht. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge entwich neben Ammoniak auch deutlich Aethylanilin. Die klare Lösung schied nach längerem Stehen keine Krystalle ab und gab auf Zusatz von Salzsäure einen starken Geruch nach Cyanwasserstoff; demnach musste eine tiefere Zersetzung stattgefunden haben. Daher wurde noch einmal ein wenig der Aethylverbindung im Einschlussrohr mit conc. Salzsäure einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Hierdurch trat keine Reaction ein. Nun wurde das Rohr im Paraffinbad auf 120° erwärmt. In der braunen Lösung hatten sich wenig harzige Produkte ausgeschieden. Der Röhreninhalt wurde mit Aetzkali im Ueberschuss versetzt, und diese Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wobei reichlich Ammoniak und ölige Tropfen übergingen, die nach dem Geruch

---

[1]) Ber. 17, 1926.

[2]) Ann. Chem. 227, 353.

und dem Ausbleiben der Chlorkalkreaction nichts anders als Aethylanilin sein konnten.

Diese Ergebnisse stimmen auch mit den von Elbers gemachten Beobachtungen überein. Die von ihm aus Aethylphenylhydrazin und Glyoxylsäure dargestellte Aethylphenylhydrazonessigsäure schmilzt bei 121° und zersetzt sich bei 150° in Ammoniak, Cyanwasserstoff und Aethylanilin.

Versuche zur Darstellung isomerer Aethyl-Benzoyl- und Carboxäthyl-Derivate des Benzolazocyanessigesters.

Die oben beschriebenen Körper dieser Zusammensetzung sind gewiss als Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigesters: $CN.C(=N_2R'C_6H_5)COOC_2H_5$ aufzufassen. Um zu erfahren, ob sich die isomeren Verbindungen:

$$\begin{array}{l} CN.C.RCOOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad N_2C_6H_5 \end{array},$$

gewinnen lassen, wurden die folgenden Versuche, leider ohne Erfolg, unternommen.

Nach den Angaben von A. Haller[1]) und Henry[2]) wurden Aethyl- und Benzoylcyanessigester, sowie Cyanmalonsäureester durch Behandeln von Natriumcyanessigester mit Aethyljodid, Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureester hergestellt. Es entsteht in allen Fällen gleich das Natriumsalz, z. B. nach dem Vorgange:

$$2\ \begin{array}{l} CN.CHNa \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + C\begin{array}{l}<Cl \\ =O \\ <OC_2H_5\end{array} = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CNaCN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

Benzoylcyanessigester bildet bei 37°—38° schmelzende Prismen, Aethylcyanessigester und Cyanmalonsäureester sind flüssig. Die Natriumsalze der beiden letzteren ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

0,64 Grm. Natriumäthylcyanessigester gaben 0,4203 Grm. Na_2SO_4 = 13,62 % Na.

	Berechnet für $CN.CNaC_2H_5COOC_2H_5$:	Gefunden:
Na	14,11	13,62 %.

[1]) Compt. rend, 105, 170. [2]) Das. 104, 1618.

0,7 Grm. Natriumcyanmalonsäureester gaben 0,247 Grm. Na_2SO_4 = 11,4 % Na.

	Berechnet für $CN.CNa(COOC_2H_5)_2$:	Gefunden:
Na	11,1	11,4 %.

Die wässrige Lösung des Natriumäthylcyanessigesters wurde langsam unter Umrühren mit der äquivalenten Menge Diazobenzolchlorid versetzt. Es begann, trotzdem die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° stieg, eine Gasentwicklung, während sich die Mischung schwach trübte und braun färbte. Es war kein greifbares Produkt zu erhalten. Natriumbenzoylcyanessigester und Natriumcyanmalonsäureester, in derselben Weise behandelt, blieben unverändert. Nochmalige Versuche mit Diazobenzolnitrat und den drei Natriumsalzen gaben gleichfalls negative Resultate.

Einwirkung von salpetriger Säure auf α- und β-Benzolazocyanessigester.

In eine 10procent. Benzollösung des α-Benzolazocyanessigesters wurde eine halbe Stunde lang salpetrige Säure (bereitet aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) eingeleitet. Aus der während dieser Operation auf +5° abgekühlten Lösung schied sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und mit Aether nachgewaschen, im evacuirten Exsiccator getrocknet wurde. An der Luft zersetzt er sich leicht, indem er sich braun färbt und einen phenolartigen Geruch annimmt. Beim Erwärmen auf etwa 70° explodirt er mit heftigem Knall, schwerer durch Schlag.

Die Analysen wurden durch vorsichtiges Verbrennen mit Kupferoxyd ausgeführt, mit dem die Substanz auf eine möglichst lange Strecke gemischt war.

1. 0,104 Grm. Substanz gaben bei 15° und 753 Mm. Luftdruck 22,2 Ccm. = 24,76 % N.

2. 0,135 Grm. Substanz gaben bei 14° und 758 Mm. Luftdruck 28 Ccm. = 24,34 % N.

1. 0,0958 Grm. Substanz gaben 0,156 Grm. CO_2 und 0,0328 Grm. H_2O = 44,41 % C und 3,80 % H.

Berechnet für $CN.C(N_2HC_6H_5).N_2O_6$ / $COOC_2H_5$:		Gefunden: 1.	2.
C	45,04	44,41 %	—
H	3,76	3,80 „	—
N	23,89	24,76	24,34 %.

Besser übereinstimmende Analysen konnte ich wegen der Unbeständigkeit des Körpers nicht erzielen. Die erhaltenen Werthe stimmen am besten auf ein Additionsprodukt des Esters mit Salpetrigsäure-Anhydrid.

Die krystallinischen Blättchen sind in Wasser sehr leicht löslich, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, indem sich meistens die Substanz zersetzt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Kalilauge eine dunkle Färbung. Eine Probe, mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Destillirt man die wässrige Lösung, so zersetzt sich die Substanz unter Bildung von Phenol, welches im Destillat als Tribromphenol, Schmelzpunkt 92°, und durch die violette Färbung mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde. Mit Benzol erwärmt, zerlegt sich die Verbindung unter Entweichen brauner Dämpfe, während dieselbe durch Kochen mit Aether oder Chloroform — Dank der niedrigeren Siedetemperatur dieser — unverändert bleibt. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Gasentwicklung mit einem schwachen Geruch nach salpetrigsaurem Aethyl ein. Mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure befeuchtet, entweichen braune Dämpfe; in verdünnter Schwefelsäure löst sie sich langsam unter Bildung von salpetriger Säure und Phenol auf. Diese Lösung färbt Jodkalistärkepapier blau.

Die isomere bei 82° schmelzende β-Verbindung liefert, in derselben Weise behandelt, den gleichen Körper, wie der α-Ester. Dagegen wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische oder ätherische Lösung, sowohl des α- wie des β-Esters kein bestimmtes Produkt gewonnen. Leitet man aber salpetrige Säure in eine Benzollösung des α- oder β-Benzolazocyanessigesters bei Zimmertemperatur, so erfolgt nach kurzer Zeit Gasentwicklung. Nachdem ein nicht zu schnell gehender Gasstrom etwa eine halbe Stunde lang eingeleitet war, wurde die Lösung mit Ligroïn

versetzt, worauf ein grüner Körper ausfiel. Durch zu langes und übermässiges Behandeln mit salpetriger Säure tritt Verharzung ein. Die von der Mutterlauge befreite Substanz schmolz, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bei 178°.

1. 0,0904 Grm. Substanz gaben bei 14° und 746 Mm. Luftdruck 16,8 Ccm. = 21,46% N.

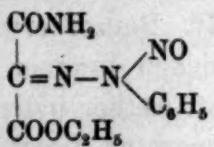
2. 0,0964 Grm. Substanz gaben bei 17° und 759 Mm. Luftdruck 17,8 Ccm. = 21,40% N.

1. 0,144 Grm. Substanz gaben 0,2594 Grm. CO_2 und 0,06 Grm. H_2O = 49,82% C und 4,63% H.

2. 0,0836 Grm. Substanz gaben 0,153 Grm. CO_2 und 0,0344 Grm. H_2O = 49,91% C und 4,57% H.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	50,0	49,82	49,91 %
H	4,55	4,63	4,57 „
N	21,20	21,46	21,40 „.

Diese Zusammensetzung entspricht einer Verbindung des Esters mit den Elementen eines Moleküls Salpetrigsäurehydrat. Die Constitution derselben konnte nicht sicher ermittelt werden; vielleicht kann sie nach der Formel:



zusammengesetzt betrachtet werden, die auch der obigen Berechnung zu Grunde gelegt ist.

Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in feinen, grünen Nadeln, die in Benzol leicht, in Aether, Ligroïn und Wasser schwer löslich sind. Mit Phenol, Schwefelsäure und Kalilauge trat die Liebermann'sche Reaction nicht ein, sondern eine rothe Färbung. Die alkoholische Lösung des Körpers gab mit Silbernitrat auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak ein grünes Silbersalz.

0,100 Grm. Substanz gaben 0,0288 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_4Ag$:	Gefunden:
Ag	29,11	28,80 %.

Einwirkung von Halogenen auf „Benzolazocyanessigester".

Durch Behandeln des Kaliumsalzes dieses Esters mit Chlorwasser konnte kein bestimmtes Produkt gewonnen werden,

während Jodlösung die β-Verbindung regenerirte, dagegen Brom ein Substitutionsprodukt erzeugte.

Zu einer wässrigen Lösung von Kaliumbenzolazocyanessigester wurde unter Umrühren eine spirituöse Jodlösung bis zur Entfärbung derselben gefügt, wodurch eine gelbe Trübung entstand. Nach mehreren Tagen hatten sich gelbe, krystallinische Blättchen abgeschieden, die sich jodfrei erwiesen und in Alkohol, Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich, in Wasser unlöslich waren. Sie schmolzen bei 82°—83° und erwiesen sich als β-Benzolazocyanessigester; denn sie gaben ein Kaliumsalz, aus dem durch überschüssige Mineralsäuren das bei 125° schmelzende Ausgangsmaterial abgeschieden wurde.

Die Einwirkung von Brom wurde so ausgeführt, dass eine wässrige Lösung des Kaliumbenzolazocyanessigesters mit wässriger Bromlösung im Ueberschuss versetzt wurde. Eine braune, harzige Masse schied sich aus, die nach dem Reinigen mit Benzol und Alkohol gelbe, krystallinische Blättchen vom Schmelzpunkt 166° lieferte.

0,4522 Grm. Substanz gaben, mit Calciumoxyd geglüht, nach dem Erkalten in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, 0,4498 Grm. Bromsilber = 42,33% Brom.

0,126 Grm. Substanz gaben bei 10° und 757 Mm. Luftdruck 11,8 Ccm. = 11,17% N.

0,291 Grm. Substanz gaben 0,372 Grm. CO_2 und 0,069 Grm. H_2O = 34,9% C und 2,6% H.

	Berechnet für $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$:	Gefunden:
C	35,2	34,9 %
H	2,4	2,6 „
N	11,2	11,17 „
Br	42,67	42,33 „.

Diese Verbindung, nach der Analyse ein Dibromderivat des Esters, ist in Benzol, Eisessig und Alkohol leicht löslich, schwerer in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Da durch die Analyse nicht mit Sicherheit nachzuweisen war, ob das Brom substituirend eingetreten oder angelagert ist, so konnte man verschiedene Formeln für das Produkt aufstellen, insbesondere erschien eine Polymerie desselben nicht ausgeschlossen. Durch die Molekulargewichtsbestimmung (Gefrierpunkterniedrigung) im Beckmann'schen Apparat wurde

nachgewiesen, dass kein dimolekulares, also polymeres Produkt entstanden war.

0,2238 Grm. Substanz, in 25,8776 Grm. Nitrobenzol gelöst (Eisessig war ungeeignet), erniedrigten den Gefrierpunkt um 0,15° gegen reines Nitrobenzol. Berechnung nach Raoult:

$$M = \frac{g \cdot r}{t_0 - t_1} = \frac{86{,}6 \cdot 71}{380 - 365} = 409.$$

Berechnet für $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$:		Gefunden:
1 Mol.	2 Mol.	
375	750	409.

Versuche mit schwachen Reductionsmitteln (Zink + NH_3), um etwa nicht im Benzolkern eingetretenes Brom zu entfernen und nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat; dagegen gelang es durch stärkere Reductionsmittel eine Spaltung zu bewirken, die vollen Aufschluss über die Constitution der Bromverbindung brachte.

Das Bromprodukts wurde in Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt, gelinde erwärmt, und das Filtrat nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Nach 24 Stunden hatte sich ein weisser Niederschlag abgesetzt, der aus 20 procentigem Alkohol in etwa 2 Cm. langen, weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 80°, krystallisirte. Eine Probe am Kupferdraht geglüht, liess durch die Grünfärbung einen starken Bromgehalt erkennen.

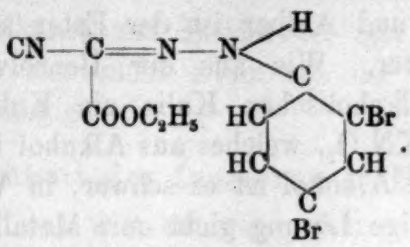
0,0928 Grm. Substanz gaben, mit Calciumoxyd zersetzt und mit Salpetersäure und Silbernitrat behandelt, 0,139 Grm. Bromsilber = 63,74% Br.

0,1294 Grm. Substanz gaben bei 21° und 755 Mm. Luftdruck 6,4 Ccm. = 5,59% N.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2NH_2$:	Gefunden:
C	—	— %
N	5,58	5,59 „
Br	63,75	63,74 „.

Dieses Bromprodukt ist ohne Zweifel mit dem Dibromanilin identisch, welches aus Acetanilid und Brom gewonnen wird ($NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4$) und bei 79,5° schmilzt.

Demnach ist der bei 166° schmelzenden Dibromverbindung folgende Constitution zuzuschreiben:



Reductionsversuche.

Eine alkoholische Lösung des Benzolazocyanessigesters wurde mit kleinen Stückchen metallischen Natriums versetzt. Es schieden sich bald gelbe Krystalle aus, die sich als das Natriumsalz des Esters erwiesen, aus dem man je nach Behandlung die beiden (α- oder β-) Modificationen gewinnen konnte. Erfolgreicher war die Behandlung mit Zink und Eisessig.

Die Benzolverbindung wurde in Eisessig gelöst, etwas Zinkstaub zugefügt und gelinde erwärmt. Das klare Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt und der Destillation unterworfen. In dem Destillat wurde „Anilin" nachgewiesen, sowohl durch die Chlorkalkprobe, als auch mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (Anilinschwarz).

Einwirkung von homologen Diazosalzen auf Cyanessigester.

Da vom Benzolazocyanessigester zwei Modificationen gefunden wurden, so war anzunehmen, dass auch die Homologen des Anilins mit Cyanessigester zwei isomere Verbindungen liefern würden, was in der That durchgehends der Fall ist.

o-Toluolazocyanessigester.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Diazoorthotoluolchlorid auf eine mit Natriumacetat versetzte alkoholische Lösung von Cyanessigester wurde ortho-Toluolazocyanessigester erhalten, der aus Aether in gelben Rhomboëdern krystallisirt und bei 85° schmilzt.

0,13 Grm. Substanz gaben bei 14° und 760 Mm. Luftdruck 20,4 Ccm. = 18,46 % N.

	Berechnet für $CN.C(N_2HC_6H_4CH_3)COOC_2H_5$:	Gefunden:
N	18,18	18,46 %.

In Benzol und Aether ist der Ester sehr leicht löslich, in Ligroïn schwer. Wie aus der Benzolverbindung erhält man mittelst alkoholischen Kalis ein Kaliumsalz von der Formel: $C_{12}H_{12}KN_3O_2$, welches aus Alkohol in gelben Prismen krystallisirt. In Alkohol ist es schwer, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzlösungen verschieden gefärbte, flockige Niederschläge, ähnlich denen der Benzolverbindung. Das gelbe Silbersalz, welches man auch direct aus dem Ester mit Silbernitrat und etwas Ammoniak gewinnen kann, bestätigt ebenfalls die Zusammensetzung des Esters.

0,3764 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1208 Grm. Silber = 32,09 %.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}AgN_3O_2$:	Gefunden:
Ag	31,95	32,09 %.

Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes erhält man, wie bei der Benzolverbindung, zwei isomere Ester. Durch Hinzufügen der Salzlösung zu verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure erhält man die bei 85° schmelzende α-Verbindung, während durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung die bei 133° schmelzende β-Modification entsteht. Letztere ist die beständigere, denn erwärmt man die α-Verbindung auf etwa 90°—100°, so zeigt sie nach dem Erkalten den Schmelzpunkt 133°. Während der Benzolazocyanessigester mit niederem Schmelzpunkt die stabile Modification darstellt, so ist das Umgekehrte bei dem o-Toluolazocyanessigester der Fall.

Die α-Verbindung geht ungemein leicht in die beständigere β-Verbindung über. Schon Erwärmen (Umkrystallisiren) der alkoholischen Lösung genügt, um die α- in die β-Modification vollständig überzuführen. Aus diesem Grunde hat jedenfalls A. Haller nur die bei 133° schmelzende Verbindung gefunden.

0,117 Grm. Substanz (β-Verbindung, Schmelzp. 133°) gaben bei 14° und 760 Mm. Luftdruck 18,2 Ccm. = 18,3 % N.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_4CH_3)CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
N	18,18	18,3 %.

Während sich die α-Verbindung beim Erwärmen in Alkohol unbeständig zeigt, wurde sie durch Kochen mit Benzol noch nicht verändert, wohl aber im Einschlussrohr mit Benzol

auf 100°. Da Alkohol und Benzol bei fast gleicher Temperatur sieden, ist also nicht allein von der Höhe dieser die Umwandlung abhängig.

Löslichkeit der Isomeren in Benzol.

a) α-Verbindung (85°).

4,0236 Grm. bei 19° gesättigte Lösung enthielten 0,9886 Grm. Substanz = 24,57 gelöst in 100.

b) β-Verbindung (133°).

7,1852 Grm. bei 19° gesättigte Lösung enthielten 0,4094 Grm. Substanz = 5,7 gelöst in 100.

Wie die Schmelzpunkte der α- und β-Modification im Vergleich zu den Benzolazoverbindungen umgekehrt sind, so auch die Löslichkeitsverhältnisse.

o-Toluolazocyanessigsäure = o-Toluolhydrazoncyanessigsäure.

Wird die alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischem Kali gekocht, so erfolgt, entgegen dem Verhalten der Benzolverbindung, Verseifung des Esters. Aus dem gelben, in Nadeln krystallisirenden Kaliumsalz gewinnt man durch Hinzufügen von Mineralsäuren die Toluolhydrazoncyanessigsäure, die bei 173° unter Zersetzung schmilzt.

0,2166 Grm. des Kaliumsalzes gaben bei 17° und 757 Mm. Luftdruck 32,6 Ccm. = 17,40% N.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_4CH_3)COOK$:	Gefunden:
N	17,43	17,4 %.

0,3122 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1088 Grm. Ag = 34,85%.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_4CH_3)CO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	34,84	34,85 %.

0,1472 Grm. der freien Säure gaben bei 17° und 751 Mm. Luftdruck 26,6 Ccm. = 20,72% N.

0,2204 Grm. Substanz gaben 0,4744 Grm. CO_2 und 0,088 Grm. H_2O = 58,83% C und 4,44% H.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_4CH_3)CO_2H$:	Gefunden:
C	59,12	58,83 %
H	4,43	4,44 „
N	20,69	20,72 „.

Die Versuche, aus dem o-toluolazocyanessigsauren Kali eine der obigen isomere Säure zu gewinnen, gelangen auf keine Weise.

p-Toluolazocyanessigester.

Genau wie die o-Toluol- wurde die p-Toluolverbindung hergestellt. Dieselbe schmilzt zunächst ungereinigt bei 95°—100°. Aus ihrer alkoholischen Lösung krystallisirt nach Versetzen mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz in langen Nadeln aus, welches sich mit Metallsalzlösungen zu entsprechenden Metallverbindungen umsetzt. Das Silbersalz gab beim Glühen:

0,4004 Grm. Substanz = 0,128 Grm. Ag = 31,97%.

	Berechnet für $CN(CN_2AgC_6H_4CH_3)CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
Ag	31,95	31,97 %.

Aus dem Kaliumsalz erhält man gleichfalls je nach den Bedingungen leicht die zwei Isomeren, nämlich durch Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Kohlensäure die bei 74°—75° schmelzende β-Verbindung, welche die beständigere ist, während durch einen Ueberschuss von Mineral- oder Essigsäure die bei 116°—118° schmelzende α-Verbindung erhalten wird. Letztere geht durch Erwärmen auf 120°—130° in die stabile Form vom Schmelzp. 75° über.

0,1396 Grm. Substanz der α-Verbindung gaben bei 16° und 760 Mm. Luftdruck 22 Ccm. = 18,38% N.

0,105 Grm. Substanz der β-Verbindung gaben bei 16° und 760 Mm. Luftdruck 16,6 Ccm. = 18,43% N.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_4CH_3)CO_2C_2H_5$:	Gefunden: 1. α-Verbind.	2. β-Verbind.
N	18,18	18,38	18,43 %.

Die p-Toluolverbindung verhält sich ganz entsprechend der Benzolverbindung. Auch sie lässt sich durch längeres Kochen am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali nicht verseifen.

Löslichkeitsbestimmungen.

I. In Alkohol.

a) α-Verbindung.

9,55 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielten 0,2580 Grm. Substanz = 2,7 gelöst in 100.

b) β-Verbindung.

14,708 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielten 0,358 Grm. Substanz = 2,44 gelöst in 100.

II. In Benzol.

a) α-Verbindung.

5,42 Grm. bei 20° gesättigte Lösung enthielten 0,528 Grm. Substanz = 9,74 gelöst in 100.

b) β-Verbindung.

8,5046 Grm. bei 20° gesättigte Lösung enthielten 4,563 Grm. Substanz = 53,65 gelöst in 100.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der beiden Benzolazocyanessigester ähnlich.

m-Xylolazocyanessigester.

Aehnlich wie die vorigen Verbindungen wurde aus dem homologen m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) der m-Xylolazocyanessigester gewonnen.

Das zunächst erhaltene ungereinigte Produkt schmilzt bei 60°—70°. Es liefert ein Kaliumsalz von der Formel:

$$CN . CN_2KC_6H_3(CH_3)_2COOC_2H_5,$$

aus dem man in bekannter Weise zwei isomere Körper herstellen kann. Durch Kohlensäure wird aus der wässrigen Salzlösung die bei 166° schmelzende β-Verbindung erhalten, während durch überschüssige Mineralsäuren oder Essigsäure die bei 74°—75° schmelzende α-Verbindung entsteht, welche höchst labil ist.

1. 0,134 Grm. der α-Verbindung gaben bei 20° und 755 Mm. Luftdruck 20 Ccm. = 17,43 % N.

2. 0,1274 Grm. der β-Verbindung gaben bei 20° und 755 Mm. 19,4 Ccm. = 17,3 % N.

	Berechnet für $CN(CN_2HC_6H_3)(CH_3)_2CO_2C_2H_5$:	Gefunden: 1. α-Verbind.	2. β-Verbind.
N	17,14	17,43	17,30 %.

Der α-Ester ist sehr leicht in kaltem Alkohol löslich, scheidet sich aber aus der bis zum Sieden erwärmten Lösung wieder aus, indem er in die isomere, schwerer lösliche β-Verbindung umgewandelt wird. Letztere ist die stabile Modification. Durch Erwärmen mit Benzol geht der α- nicht in den isomeren β-Ester über. Die α-Modification krystallisirt aus Aether, die β-Verbindung aus Alkohol in gelben Prismen. Sowohl in Alkohol, als auch in Benzol ist der α-Ester leichter löslich als die hoch schmelzende Verbindung.

Löslichkeit in Benzol.

a) α-Verbindung.

7,254 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielt 1,813 Grm. Substanz = 25,0 gelöst in 100.

b) β-Verbindung.

2,688 Grm. bei 18° gesättigte Lösung enthielt 0,097 Grm. Substanz = 3,61 gelöst in 100.

Diese m-Xylolazoverbindungen verhalten sich also in ihren physikalischen Eigenschaften ganz analog den o-Toluolazoverbindungen, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich durch alkoholische Kalilauge nicht wie diese verseifen lassen.

Pseudocumolazocyanessigester.

Auffallend sind bei den oben beschriebenen Verbindungen die Beziehungen der Schmelzpunkte. Während beim Benzolazo- und p-Toluolazocyanessigester die niedrig schmelzenden Modificationen die beständigen sind, ist gerade das Umgekehrte bei den o-Toluol- und m-Xylolverbindungen der Fall. Da diese Verschiedenheiten wahrscheinlich von der Stellung der Methyl-Gruppen im Benzolkern abhängen dürften, so wurde auch die Einwirkung von Diazopseudocumolchlorid (1:2:4:5) auf Cyanessigester versucht.

Pseudocumolazocyanessigester wurde, wie schon bei dem o-Toluolester angeführt, aus alkoholischem Diazopseudocumolchlorid mit Cyanessigester erhalten. Die ungereinigte Verbinbung schmilzt bei 90°—100°. In alkoholischer Kalilauge löst sie sich leicht auf und scheidet schöne Krystalle des Kalisalzes, $CN[CN_2KC_6H_2(CH_3)_3]COOC_2H_5$, ab. Dieses Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Leitet man in die weingeistige Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure, so erhält man die bei 136° schmelzende β-Verbindung; gleichfalls erhält man sie, wenn man die heisse alkoholische Salzlösung mit Mineralsäuren fällt. Dagegen gewinnt man aus kalter alkoholischer Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren oder Essigsäure die bei 100° schmelzende α-Verbindung. Letztere ist die labile und geht durch Erhitzen auf etwa 140° vollständig in die β-Verbindung über.

a) α-Verbindung.

0,1246 Grm. Substanz gaben bei 20° nnd 758 Mm. Luftdruck 18 Ccm. = 16,48 % N.

b) β-Verbindung.

0,166 Grm. Substanz gaben bei 21° und 757 Mm. Luftdruck 24 Ccm. = 16,3 % N.

	Berechnet für $CN.C[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]CO_2C_2H_5$:	Gefunden: α-Verbind.	β-Verbind.
N	16,22	16,48	16,30 %.

Beide Verbindungen sind in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln.

Pseudocumolazocyanessigsäure.

Aehnlich der o-Toluolverbindung lässt sich durch alkoholische Kalilauge die Pseudocumolverbindung verseifen. Die aus dem Kaliumsalz durch Mineralsäuren gewonnene Pseudocumolazocyanessigsäure krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen, etwa 2 Cm. langen Prismen und schmilzt bei 184°. Sie ist mit den Toluolazocyanessigestern isomer. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

$$CN.C[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]COOH.$$

0,1314 Grm. Substanz gaben bei 20° und 758 Mm. Luftdruck 21 Ccm. = 18,24 % N.

0,0858 Grm. Substanz gaben 0,1966 Grm. CO_2 und 9,045 Grm. H_2O = 62,8 % C und 5,84 % H.

	Berechnet für $CN.C[N_2HC_6H_2(CH_3)_3]COOH$:	Gefunden:
C	62,34	62,48 %
H	5,5	5,84 „
N	18,18	18,24 „.

Carboxylphenylhydrazoncyanessigester.

Verschieden von den bisher erwähnten Verbindungen verhält sich das aus diazotirter Anthranilsäure (salzsaurer Diazobenzoësäure) und Cyanessigester gewonnene Produkt. Dasselbe konnte nicht in zwei isomeren Formen gewonnen werden, welche Eigenthümlichkeit durch den Eintritt des Carboxyls in das Phenyl bedingt sein mag.

22,6 Grm. Cyanessigester, mit wenig Alkohol verdünnt, wurden mit wässriger, salzsaurer Diazobenzoësäure (aus 27,5 Grm. Anthranilsäure) behandelt. Aus der Lösung

schieden sich kleine, weissgrüne Krystalle ab. Ungereinigt schmelzen sie bei 210°—215°. Aus Alkohol krystallisiren sie in feinen, bei 215° schmelzenden Nadeln aus.

Die Analyse ergab Werthe, die der erwarteten Verbindung: $CN.C(N_2HC_6H_4COOH)COOC_2H_5$ entsprechen.

0,1646 Grm. Substanz gaben bei 18° und 747 Mm. Luftdruck 23,6 Ccm. = 16,27% N.

0,249 Grm. Substanz gaben 0,502 Grm. CO_2 und 0,098 Hrm. H_2O = 55% C und 4,37% H.

	Berechnet für $CN.C(N_2HC_6H_4COOH)CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
C	55,17	55,00 %
H	4,21	4,37 „
N	16,09	16,27 „.

Nach dem Auflösen in kalter Kalilauge scheidet sich der Ester auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder aus. Mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak giebt er ein gelbes Silbersalz, welches sich als nicht sehr beständig erwies.

1. 0,5036 Grm. Silbersalz gaben nach dem Glühen 0,147 Grm. Ag = 29,2% Ag.

2. 0,6544 Grm. Silbersalz gaben nach dem Glühen 0,1914 Grm. = 29,25% Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3O_4Ag$:	Gefunden: 1.	2.
A	29,35	29,2	29,25 %.

Eine dem obigen Ester isomere Verbindung mit Hülfe der bei den Benzolazokörpern erprobten Methoden aufzufinden, gelang nicht. Durch mässige Reduction kann man eine Spaltung des Esters erzielen, welche Aufschluss über die Constitution giebt. Ein Wenig des Esters wurde in Essigsäure gelöst, mit Zinkstaub versetzt, gelinde erwärmt und aus dem Filtrate mit kohlensaurem Natron das Zink entfernt. Die klare, mit Essigsäure angesäuerte Lösung wurde dann mit Aether ausgeschüttelt, bei dessen Verdunsten kleine Nadeln zurückblieben, die sich als „Anthranilsäure", Schmelzp. 144° erwiesen.

Schlussbetrachtungen.

Aus vorstehenden Angaben geht deutlich hervor, dass durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid, resp. Homologen desselben auf Cyanessigester zwei Reihen isomerer Verbindungen — das zuletzt beschriebene Produkt der Einwirkung

von salzsaurer Diazobenzoësäure auf Cyanessigester bildet eine Ausnahme — gewonnen werden, welche sich insbesondere durch ihre physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse, von einander unterscheiden. Auf das chemische Verhalten derselben scheint das in ihnen fungirende aromatische Radical Einfluss zu haben. Die folgende tabellarische Uebersicht möge zur Erläuterung dieser Verschiedenheiten dienen:

Bezeichnung	Schmelzpunkt	Löslichkeit in 100 Theilen Benzol	Verseifung durch alkohol. Kali
α-Benzolazocyanessigester . . .	125°	2,07	nein
β-Benzolazocyanessigester . . .	82°	25,50	nein
α-p-Toluolazocyanessigester . .	116°—118°	9,74	nein
β-p-Toluolazocyanessigester . .	74°—75°	53,65	nein
α-o-Toluolazocyanessigester . .	85°	24,57	ja
β-o-Toluolazocyanessigester . .	133°	5,70	ja
α-m-Xylolazocyanessigester . .	74°—75°	25,00	nein
β-m-Xylolazocyanessigester . .	166°	3,61	nein
α-Pseudocumolazocyanessigester	100°	—	ja
β-Pseudocumolazocyanessigester	136°	—	ja

Alle labilen α-Verbindungen gehen durch Erhitzen für sich, sowie schon durch längeres Sieden mit Weingeist in die stabile β-Verbindung glatt über.

Aus den Kaliumsalzen der obigen Ester gewinnt man stets durch Einwirkung von Kohlensäure die stabilen, durch überschüssige Mineralsäuren oder Essigsäure die labilen Modificationen.

Die Schmelzpunktverhältnisse sind offenbar nicht allein von der Stabilität der Verbindungen, sondern auch von anderen Ursachen abhängig. Während die stabilen Modificationen der Benzol- und p-Toluolazocyanessigester einen niedrigeren Verflüssigungspunkt als die labilen zeigen, schmelzen umgekehrt die stabilen o-Toluol-, m-Xylol- und Pseudocumolazocyanessigester höher als die labilen. Diese Umkehrung der Schmelzpunktverhältnisse scheint von der Constitution des in jenen Verbindungen enthaltenen aromatischen Radicals abzuhängen. Man hat in Rücksicht zu ziehen, dass bei den Benzol- und p-Toluolverbindungen die Orthostellung zum Stickstoff-

complex durch Wasserstoff (H), bei den o-Toluol-, m-Xylol- und Pseudocumolestern dagegen durch Methyl (CH_3) besetzt ist. Ferner ist bemerkenswerth, dass die beiden ersteren durch alkoholisches Kali nicht verseift werden, dagegen zwei der letzteren leicht in die Kaliumsalze der entsprechenden Hydrazoncyanessigsäuren übergehen.

Was endlich die Löslichkeit in Benzol betrifft, so unterscheiden sich die beiden Reihen isomerer Verbindungen dadurch, dass die hochschmelzenden Ester bedeutend weniger löslich sind, als die niedrig schmelzenden; die Löslichkeit ist also von der grösseren oder geringeren Stabilität der Verbindungen nicht abhängig.

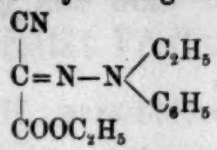
Die Frage nach der chemischen Constitution der α- und der β-Modificationen erregt begreiflicher Weise besonderes Interesse. Für die β-Verbindungen kann man sicher annehmen, dass sie die Aethylester der Hydrazoncyanessigsäuren von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CN-C=N-NHR \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

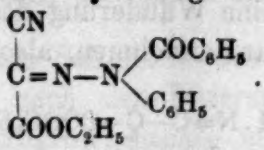
sind; denn sie liefern Abkömmlinge, in denen das durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatom an Stickstoff, nicht an Kohlenstoff gebunden ist. Die Kaliumsalze aller in Frage kommenden Ester können demnach als Abkömmlinge der β-Verbindungen angesprochen werden, weil aus ihnen jene Derivate hergestellt sind. Wie speciell für die sogen. Benzolazocyanessigester nachgewiesen ist, entstehen durch chemische Eingriffe Derivate oder Spaltungsprodukte des „Phenylhydrazoncyanessigesters".

So wurden durch Kochen mit Kalilauge Phenylhydrazonacetamid und Phenylhydrazonessigsäure gewonnen. Aus der Aethylbenzolazoverbindung wurde durch dieselbe Behandlung Aethylanilin abgespalten. Aus dem Dibrombenzolhydrazoncyanessigester liess sich durch Reduction Dibromanilin gewinnen. Auf gleiche Weise wird aus dem Carboxylphenylhydrazoncyanessigester Anthranilsäure regenerirt. Demnach lässt sich die Constitution der oben beschriebenen Substitutionsprodukte durch folgende Bezeichnungen und Formeln unzweideutig ausdrücken:

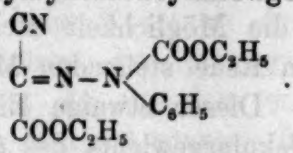
Aethylphenylhydrazoncyanessigester =



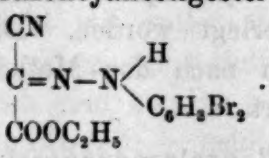
Benzoylphenylhydrazoncyanessigester =



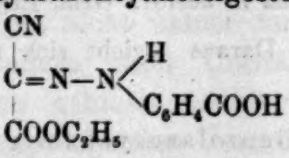
Carboxäthylphenylhydrazoncyanessigester =



Dibromphenylhydrazoncyanessigester =



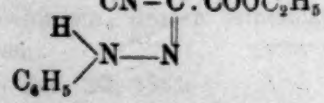
Carboxylphenylhydrazoncyanessigester =

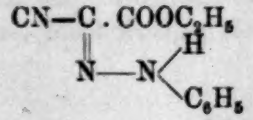


Endlich sei an die Bildung von Anilin durch Spaltung des Phenylhydrazoncyanessigesters mittelst nascirenden Wasserstoffs erinnert.

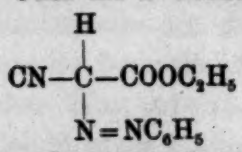
Ueber die Constitution der isomeren α-Verbindungen kann man nur Vermuthungen aussprechen, da bei dem geringsten chemischen Eingriff aus jenen Derivate der β-Verbindungen entstehen. Theoretisch sind drei Möglichkeiten zur Erklärung der fraglichen Isomerie vorhanden. Man kann die α- und die β-Modificationen als

I. „Stereoisomere“ betrachten, gemäss folgenden Formeln:

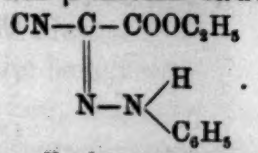




II. oder die α-Verbindungen als den β-Estern tautomer:

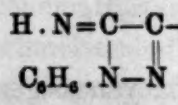


Benzolazocyanessigester.



Phenylhydrazoncyanessigester.

III. Man kann eine Wanderung des Hydrazonwasserstoffs zum Stickstoff des Cyans annehmen, also die Bildung folgender Verbindung:



Endlich schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dass eine der in Rede stehenden Modificationen der anderen polymer sei. Dieser etwaige Einwand ist durch die Bestimmung des Molekulargewichts des α- und des β-Benzolazocyanessigester auf kryoskopischem Wege (im Beckmann'schen Apparat) widerlegt worden. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Methode von Raoult und Beckmann ausgeführt.

a) α-Benzolazocyanessigester.

0,3102 Grm. Substanz in 30,7872 Grm. Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,190°. Daraus ergiebt sich nach der Formel $\frac{T.G}{D.L}$ (wo $T = 39$ ist) $M = 206$.

b) β-Benzolazocyanessigester.

0,2384 Grm. Substanz in 21,212 Grm. Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,22°. Nach der Formel $\frac{T.G}{D.L}$ ergiebt sich $M = 199$.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:	
		α-Ester	β-Ester
M	217	206	199.

Die unter II. geltend gemachte Hypothese, dass die α-Verbindungen zu den gemischten Azokörpern gehören, also den Hydrazonen tautomer sind, scheint Manches für sich zu haben, doch ist der bestimmte Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung nicht geliefert, gewiss auch schwer zu erbringen.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVII. para-Chlorchinolin[1]);

von

Ad. Claus und Alfr. Schedler.

Während die beim Sulfoniren des p-Bromchinolins entstehende Sulfonsäure nach den Untersuchungen[2]) von Claus und Zuschlag die Sulfongruppe in Orthostellung enthält, ist von denselben Chemikern bei derselben Gelegenheit nachgewiesen, dass beim Nitriren des p-Bromchinolins mit Salpeterschwefelsäure die Nitrogruppe nicht in die Orthostellung tritt, da aus dem erhaltenen Nitroderivat des p-Bromchinolins durch Austausch der Nitrogruppe gegen Brom das ana-p-Dibromchinolin[3]) entsteht. — Allerdings hatte sich damals nicht mit voller Bestimmtheit feststellen lassen, ob nicht doch neben der o-Sulfonsäure, wenigstens in geringen Mengen, noch eine zweite Sulfonverbindung — wohl die ana-Sulfonsäure? — gebildet wird; und da sich schon a priori die Vermuthung nicht hatte abweisen lassen, dass auch das Nitriren nicht immer nur auf die Anastellung beschränkt sein, sondern unter Umständen auch die Orthostellung in Anspruch nehmen möchte, so schien es um so interessanter, die entsprechenden Versuche mit dem p-Chlorchinolin zu wiederholen, als ja von Claus und Stiebel[4]) schon früher zwei Nitroderivate des p-Chlorchinolins dargestellt worden sind, von denen das eine zweifellos als das o-Nitro-p-chlorchinolin definirt war.

In der That hat sich unsere Voraussetzung bestätigt und es ist uns gelungen, aus dem p-Chlorchinolin sowohl durch

---

[1]) Fortsetzung von dies. Journ. [2] 48, 135 u. 253.

[2]) Dies. Journ. [2] 40, 480 ff.

[3]) Vergl. Claus u. Vis, dies. Journ. [2] 48, 268. — Ist damals von Zuschlag auch der Schmelzpunkt des ana-p-Dibromchinolins nicht ganz richtig — nämlich statt 135° zu 124° — angegeben worden, so war doch mit dem Befund von 124° jedenfalls das Vorhandensein von o-p-Dibromchinolin, dessen Schmelzp. 101° ist, nicht weniger sicher ausgeschlossen.

[4]) Ber. 20, 1381.

directes Sulfoniren beide Sulfonsäuren, wie durch directes Nitriren beide Nitroderivate, und zwar je nach Umständen bald die Ortho-, bald die Ana-Verbindung in vorwiegender Menge zu erhalten. — Auch für das p-Bromchinolin[1]) hat sich dann in Verfolgung der mit der Chlorverbindung gesammelten Erfahrungen nachweisen lassen, dass je nach Umständen auch aus ihm nicht nur durch directes Sulfoniren beide (ana-, wie ortho-)Sulfonsäuren, sondern auch durch Nitriren beide Nitroderivate erhalten werden können; aber ebenso sicher hat sich bei diesen Versuchen auch gezeigt, dass die Aenderung im Verlauf dieser Substitutionen nach der einen oder der anderen Stelle hin für das p-Bromchinolin durchaus nicht so leicht nach Belieben bewirkt werden kann, wie für das p-Chlorchinolin, so dass auch hier wieder ein nicht zu verkennender Unterschied in der Reactionsfähigkeit[2]) für die sich entsprechenden Chlor-, resp. Brom-Derivate des Chinolins zu constatiren ist.

Betreffs des p-Chlorchinolins selbst, das wir in grösserer Menge auf dem gewöhnlichen Wege der Synthese dargestellt haben, sei zunächt den älteren Angaben[3]) gegenüber bemerkt, dass das reine p-Chlorchinolin in farblosen, glasglänzenden, langen Nadeln, oder (aus Aether) in eben solchen prismatischen Säulen krystallisirt, welche bei 40°—41° schmelzen und unter 740 Mm. Druck bei 261°—262° sieden.

Das Jodmethylat, das, wie auch von La Coste angegeben ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Componenten entsteht, wird am besten durch Erhitzen derselben auf Wasserbadtemperatur dargestellt und krystallisirt in schönen, goldgelben, glasglänzenden, platten Säulen und Prismen, die in heissem Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Beim Erhitzen erleiden sie, nachdem sie vorher Rothfärbung angenommen haben, bei 248° unter lebhaftem Aufschäumen Zersetzung.

Das Chlormethylat, aus dem Jodmethylat mittelst Chlorsilber dargestellt, krystallisirt in kaum gelbgefärbten,

---

[1]) Siehe die folgende Abhandlung von Claus u. Reinhard.

[2]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 48, 137.

[3]) La Coste. Ber. 15, 560. — Skraup, das. S. 894.

glasglänzenden, kurzen Prismen, die traubenartig aggregirt erscheinen. Sie schmelzen nach vorhergehender Braunfärbung unter Aufschäumen bei 264°.

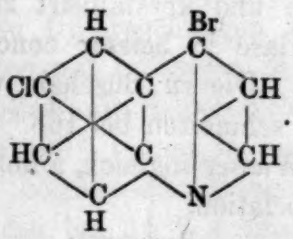
Das Platindoppelsalz des Chlormethylates:

$$(p\text{-}Cl.C_9H_6N.CH_3Cl)_2.PtCl_4,$$

krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in glasglänzenden, feurig orangerothen Säulen, die den Zersetzungspunkt 278°—279° haben.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,39	25,15 %.

γ-Brom-p-chlorchinolin[1]:



Zur Darstellung des p-Chlorchinolinhydrobromat-Dibromids wird das durch Eindampfen der Auflösung der Base in Bromwasserstoffsäure erhaltene trockne Salz in Chloroform gelöst und diese Lösung mit einem Mol. Brom versetzt. Das Additionsprodukt scheidet sich dabei als dunkelgelbe, krystallinische Masse aus, kann aber auch durch Umkrystallisiren aus Chloroform in hellgelben Nadeln erhalten werden. Es schmilzt nicht scharf ungefähr bei 129° unter Abgabe von etwas Brom. Mit Wasser befeuchtet färbt es sich roth und beim Kochen mit Wasser schmilzt es unter Abgabe von Brom.

	Berechnet für $C_9H_6ClN.HBr.Br_2$:	Gefunden:
Br	59,33	58,73 %.

Durch Erhitzen dieses Dibromids auf 180°—190° geht die Umsetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich, und wenn man das zum Theil als geschmolzene Masse, zum Theil in Form sublimirter, langer, spiessförmiger Krystalle in dem Reactionsgefäss befindliche Produkt, das im wesentlichen das bromwasserstoffsaure Salz des neuen Bromchlorchinolins ist, nach Zugabe der nöthigen Menge Alkali mit Wasserdampf destillirt, dann geht das γ-Brom-p-chlorchinolin mit den

[1]) Alfred Schedler, Inaug.-Dissertat. Freib. i. B. 1891. S. 28 ff.

Wasserdämpfen über und scheidet sich im Destillat in Gestalt farbloser Krystallflocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden dieselben in Form farbloser, glasglänzender kleiner Nadeln erhalten, deren Schmelzp. 112° ist.

	Berechnet für C_9H_5ClBrN:	Gefunden:
C	44,5	44,45 %
H	2,06	2,14 „.

Sind die basischen Eigenschaften des γ-Brom-p-chlorchinolins auch im ganzen ziemlich schwach, so gelingt es doch, das salzsaure Salz: γ-Br-p-Cl.C_9H_5N.HCl, in fester Form und krystallisirt zu erhalten, wenn man die Auflösung der Base in heisser concentrirter Salzsäure langsam erkalten lässt. Die zu Büscheln vereinigten, kleinen, farblosen Nädelchen schmelzen bei 168° und erleiden beim Zusammenkommen mit Wasser sogleich, allmählich auch beim Liegen an der Luft Dissociation.

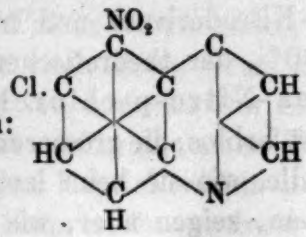
	Berechnet:	Gefunden:
HCl	13,08	13,31 %.

Auch das Chloroplatinat: $(\gamma\text{-Br-p-Cl.}C_9H_5N\text{.HCl})_2\text{.}PtCl_4$, verträgt nicht das Zusamenkommen mit Wasser. Es muss daher in stark salzsaurer Lösung dargestellt werden und bildet, wenn es sich schnell ausscheidet, kleine, hellgelbe, verfilzte Nadeln, während es beim langsamen Auskrystallisiren aus viel concentrirter Salzsäure prachtvolle, orangerothe, glasglänzende, dicke, kurze Prismen liefert. Beim Zusammentreffen mit Wasser erleiden beide Arten von Krystallen sofort Dissociation; beim Erhitzen schmelzen sie noch nicht gegen 300°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,72	21,65 %.

Das Jodmethylat: γ-Br-p-Cl.$C_9H_5N.CH_3J$, erfordert zu seiner Entstehung das Erhitzen der Componenten über 100°, am besten einige Stunden lang auf 120°. — Aus heissem Wasser krystallisirt es in festen, kurzen, kleinen Prismen von orangegelber Farbe, die beim Erhitzen zunächst dunkelere Farbe annehmen und schliesslich bei 286°—287° unter Aufschäumen schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
J	33,02	32,8 %.

ana-Nitro-p-chlorchinolin: 

Diese Verbindung ist zuerst von Claus und Stiebel[1]) beim Nitriren von p-Chlorchinolin erhalten, eingehender untersucht und später auch synthetisch aus dem m-Nitro-p-chloranilin[2]) dargestellt worden. — Als ich dann später in Gemeinschaft mit Schedler[3]) diese Untersuchungen wieder aufnahm, zeigte es sich beim Arbeiten mit grösseren Mengen, dass beim Nitriren des p-Chlorchinolins mit Salpeterschwefelsäure (einerlei ob bei 0°, oder bei 100°) immer in geringer, vielleicht 1%—2% der Ausbeute betragender Menge noch ein zweites Nitroprodukt, nämlich das bei 158° schmelzende o-Nitro-p-chlorchinolin gebildet wird, und dass man dieses Orthonitro-Derivat sogar ausschliesslich als Produkt der Nitrirung erhält, wenn man die letztere durch 3—4 tägiges Kochen des p-Chlorchinolins mit Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,52) allein ohne Schwefelsäure ausführt.

Zur Darstellung der Ananitro-Verbindung trägt man unter guter Eiskühlung das p-Chlorchinolin in das 2—3 fache Gewicht rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) ein, fügt dann, gleichfalls unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 0°, etwa 4 Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat hinzu und lässt das Ganze 6—8 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen. Beim Eintragen der Reactionsmasse in das 4—5 fache Volum Eiswasser entsteht eine reichliche Ausscheidung gelblicher, lockerer Flocken, in denen die geringen Mengen der entstandenen Orthonitro-Verbindung enthalten sind; durch Versetzen der Mutterlaugen mit Alkali werden noch weitere Ausscheidungen bewirkt. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol verlieren sich die kleinen Mengen

---

[1]) Albert Stiebel, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888, S. 10 ff
[2]) Das. S. 41.
[3]) Alfred Schedler, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891, S. 10 ff.

der o-Nitroderivate und man erhält in guter Ausbeute von etwa 90% der theoretischen Berechnung das reine

ana-Nitro-p-chlorchinolin vom Schmelzp. 129°. Dasselbe ist farblos; die grösseren, schöne glänzende Säulen bildenden Krystalle, wie sie beim langsamen Krystallisiren aus Alkohol entstehen, zeigen aber, wie es scheint, stets hellgelbe Farbe; beim Sublimiren liefern sie wieder durchaus farblose, gestreifte Säulen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,92	51,79 %
H	2,4	2,81 „
N	13,4	13,20 „.

Verglichen mit der Orthonitro-Isomeren besitzt das ana-Nitro-p-chlorchinolin bemerkbar stärkere basische Eigenschaften. Es bildet nicht nur gut krystallisirende, charakteristische Salze, sondern auch Additionsprodukte mit den leichter reagirenden Halogenalkylen.

Das salzsaure Salz: ana-NO_2-p-Cl.C_9H_5N.HCl, krystallisirt aus der Lösung der Base in Salzsäure von mittlerer Concentration in kurzen, dicken, harten, hellgelben Prismen, die bei 215° unter Gasentwicklung schmelzen. — Beim Uebergiessen mit Wasser verlieren sie sogleich ihren Glanz und erleiden allmählich in die ganze innere Masse Dissociation.

Das Chloroplatinat: (ana-NO_2-p-Cl.C_9H_5N.HCl)$_2$.$PtCl_4$, fällt aus der Lösung in alkoholischer Salzsäure in Form eines hellorangerothen, schweren, krystallinischen Niederschlags und kann beim langsamen Krystallisiren aus demselben Lösungsmittel auch in deutlicheren Formen, Nadeln und Prismen von etwas dunklerer Farbe erhalten werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr erscheint das Salz noch bei 320°, abgesehen von einer geringen Bräunung, völlig unverändert. Durch Wasser erleidet es sofort Dissociation.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,79	23,61 %—23,45 %.

Das salpetersaure Salz: ana-NO_2-p-Cl.C_9H_5N.HNO_3, ist besonders durch seine Fähigkeit, schöne, grosse, charakte-

ristische Krystalle — rhombische Tafeln — zu bilden, ausgezeichnet. Man erhält dieselben am einfachsten, wenn man die Base in einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure löst, sodann die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt und dann der Krystallisation überlässt. Das Salz, welches in verdünnter Salpetersäure schwer löslich ist, krystallisirt beim ruhigen Stehen in prachtvollen, centimeterbreiten Platten, welche diagonale Auslöschungen zeigen. Beim schnellen Abkühlen einer heissen salpetersauren Lösung fällt das Salz oft in Nadeln aus, die sich aber beim Verweilen in der Lösung zu Blättchen von rhombischer Form auswachsen. — Das Salz schmilzt bei 194° unter Gasentwicklung, durch Wasser erleidet es Dissociation.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,5	15,46 %.

Das ana-Nitro-p-chlorchinolin-Jodmethylat:
ana-NO_2-p-Cl.$C_9H_5N.CH_3J$,
bildet sich beim Erhitzen der beiden Componenten auf 100°—110°. Es krystallisirt in schönen, rubinrothen, glasglänzenden Säulen, welche nach der Angabe Schedler's bei 243° schmelzen und in Methylalkohol sehr leicht, in Wasser weniger löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
J	36,23	36,12 %.

Das Chlormethylat: ana-NO_2-p-Cl.$C_9H_5N.CH_3Cl$, in der üblichen Weise durch Umsetzung mit Chlorsilber aus der Jodverbindung dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der weit eingeengten Lösung in kurzen, dicken, harten Prismen und Platten von hellgelber Farbe, welche bei 178° unter Zersetzung schmelzen. — Durch Versetzen der Lösung mit Platinchlorid fällt das

Platindoppelsalz: $(C_9H_5.NO_2.Cl.N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, als schwerer, dunkelgelber Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure orangerothe, dünne Nadeln liefert.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,71	22,75 %.

Zur synthetischen Darstellung des ana-Nitro-p-chlorchinolins diente das früher beschriebene m-Nitro-p-chloranilin[1]), das am besten durch Nitriren von p-Chloranilin in einem grossen Ueberschuss von conc. Schwefelsäure erhalten wird. Für die Synthese selbst wurde, wie bei der Darstellung des m-Nitrochinolins, als Oxydationsmittel Pikrinsäure angewendet. Aus dem in verhältnissmässig sehr geringer Ausbeute erhaltenen Rohprodukt, das sich sofort als nicht einheitliche Substanz kennzeichnete, wurde neben dem oben beschriebenen, bei 129° schmelzenden ana-Nitroderivat leicht noch eine zweite[2]) Verbindung — offenbar das m-Nitro-p-chlorchinolin — vom Schmelzp. 160°—161° isolirt.

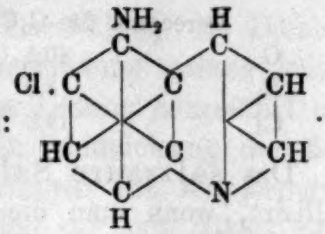
Zu einer weiteren Untersuchung reichten die erhaltenen Mengen dieses zweiten Produktes nicht aus, und indem ich das eingehendere Studium desselben vorbehalte, sei hier nur erwähnt, dass die Trennung der beiden Isomeren sehr bequem über das salpetersaure Salz gelingt. Während das Nitrat des m-Nitro-p-chlorchinolins nämlich in Wasser leicht löslich ist, krystallisirt beim Verdünnen der Auflösung des Basengemisches in mittelconcentrirter Salpetersäure nach Zugabe einer bestimmten Menge Wasser das ana-Nitro-p-chlorchinolin-Nitrat in den oben beschriebenen charakteristischen Krystallen heraus, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind. Aus den Mutterlaugen wird durch Natron die Metanitro-Verbindung ausgefällt.

Die Identität der aus der Synthese erhaltenen, bei 129° schmelzenden Base mit dem oben beschriebenen Nitroprodukt des p-Chlorchinolins wurde auch durch Darstellung der anderen angeführten Derivate mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Nachträglich sei noch erwähnt, dass auch das Sulfat aus beiden Präparaten in Form von farblosen, glänzenden Krystallblättchen leicht erhalten werden konnte, welche bei 227°—228° schmelzen.

---

[1]) Claus u. Stiebel, Ber. 20, 1379.
[2]) Stiebel, Inaug.-Dissert. S. 42 ff.

ana-Amido-p-chlorchinolin:



Die Reduction des ana-Nitro-p-chlorchinolins mittelst Zinnchlorür verläuft in concentrirter Salzsäure-Lösung normal und glatt. Im übrigen haben wir die gleiche Reduction auch mit Jodwasserstoff[1]) ausgeführt, indem die Nitroverbindung mit Jod, amorphem Phosphor und viel Wasser mehrere Tage lang zum schwachen Sieden erhitzt wurde. — Die aus den dunkelroth gefärbten Salzen durch Uebersättigen mit Alkali erhaltene meist grün oder braun gefärbte rohe Amidoverbindung wird am besten über das salpetersaure Salz gereinigt, das in verdünnter Salpetersäure in der Kälte ziemlich schwer löslich ist und daher leicht in braunrothen Nadeln rein erhalten werden kann. Durch Zerlegen dieser Krystalle mit Ammoniak erhält man das

ana-Amido-p-chlorchinolin in Form eines lockeren, krystallinisch-flockigen Niederschlages, der am besten aus kochendem Wasser oder heissem wässrigen Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man dünne, hellgelbe, lange, seidenglänzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie beim Trocknen unter Verlust ihres Glanzes abgeben. — Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 115°—119° unter Abgabe des Krystallwassers und, da dieses je nach dem rascheren oder schnelleren Erhitzen, sowie nach der Grösse der Krystalle nicht immer gleichmässig erfolgt, so erklärt es sich, dass der Schmelzpunkt nicht constant und nicht scharf gefunden ist. Uebrigens auch die trockne Verbindung zeigt — wie das überhaupt für viele Amidoderivate des Chinolins gilt — keinen scharfen Schmelzpunkt: man kann denselben als gegen 135° liegend bezeichnen, doch erfolgt thatsächlich das Schmelzen von 132°—136°.

	Berechnet für $C_9.Cl.NH_2.H_5N+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,15	9,08 %—8,95 %.

[1]) Stiebel, Inaug.-Dissert. S. 18.

	Berechnet für $C_9Cl.NH_2.H_5N$:	Gefunden:
C	60,5	60,47 %
H	3,9	3,95 „
Cl	19,8	20,05 „.

Das salzsaure Salz: ana-NH_2-p-Cl.C_9H_5N.HCl, krystallisirt, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure zur Syrupdicke eindampft und der Krystallisation im Exsiccator überlässt, in blutrothen Täfelchen, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen unscharf bei 215°—220° und entsprechen der oben gegebenen Formel mit nur einem Molekül Salzsäure, indem die Analyse für den gesammten Chlorgehalt folgende Zahlen ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl_2	33,07	32,67 %.

Ein Salz mit 2 Mol. Salzsäure konnte unter keinen Bedingungen erhalten werden.

Wird die Auflösung der Base in alkoholischer Salzsäure mit wässriger Platinchlorid-Lösung versetzt, so fällt das

Platindoppelsalz:

$$[\text{ana-}NH_2\text{-p-Cl-}C_9H_5N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O,$$

in Form eines orangerothen, feinkrystallinischen Niederschlags der aus heisser Alkohol-Salzsäure-Lösung in braunen, glänzenden Nädelchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 250° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	4,47	4,63 %— 4,23 %
Pt	24,3	24,20 „—24,18 „.

Die Diazotirung des ana-Amido-p-chlorchinolins gelingt in verdünnter Schwefelsäure leicht und glatt und das entstandene Diazosulfat scheidet sich als rothbraunes Produkt ab. Als dieses aber in der üblichen Weise in die nach der gewöhnlichen Vorschrift frischbereitete Kupferchlorürlösung eingetragen und zur Umsetzung gebracht wurde, da destillirte nach beendigter Stickstoffentwicklung beim Behandeln mit Wasserdampf nichts mit über und die Untersuchung ergab, dass nicht das erwartete ana-p-Dichloranilin gebildet, sondern das weiter unten kurz beschriebene ana-Oxy-p-chlorchinolin[1])

[1]) Diese Beobachtung hat mich veranlasst, in anderen Fällen, in denen das Umkochen der Diazoverbindungen zu den Hydroxylderivaten

zur Entstehung gelangt war. Die Darstellung des Dichlorchinolins aus der ana-Amidochlorverbindung gelang jedoch leicht, als die Diazotirung in salzsaurer Lösung ausgeführt und sodann nach der Gattermann'schen Modificirung die Zersetzung des Diazochlorids durch Eintragen von Kupferpulver bewirkt wurde. — Bei der Destillation der mit Alkali übersättigten Reactionsmasse mit Wasserdampf ging in reichlicher Ausbeute

ana-p-Dichlorchinolin über. — Dasselbe ist in heissem Wasser im Ganzen sehr wenig löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Petroläther etc. und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 85° nach Schedler schmelzen.

	Berechnet für $C_9H_5Cl_2N$:	Gefunden:
Cl	35,85	35,84 %.

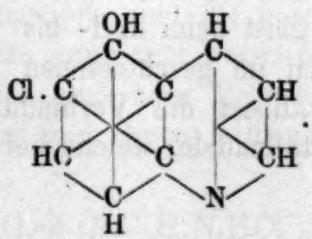
Das Platindoppelsalz: $[C_9H_5Cl_2N.HCl]_2.PtCl_4$, fällt aus der Lösung des Dichlorchinolins in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines hellgelben Niederschlags.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,09	24,18 %.

Weitere Angaben über dieses ana-p-Dichlorchinolin sollen mitgetheilt werden, sobald die Untersuchung über die beim Skraupiren des m-p-Dichloranilins entstehenden Produkte beendet sein wird.

---

ana-Oxy-p-chlorchinolin:



Diese Verbindung wurde, wie oben erwähnt, bei der Umsetzung des ana-Diazosulfats mit verdünnter Kupferchlorür-Lösung erhalten, und dieser Weg wurde dann später mit Erfolg

---

mit Schwefelsäure allein nicht prosperirte, zugleich die Anwendung einer recht verdünnten Kupferchlorürlösung zu empfehlen. In einzelnen Fällen hat das auch entschieden Erfolg gehabt, in anderen Fällen ebenso entschieden aber auch nicht. Claus.

zur Gewinnung grösserer Mengen eingeschlagen, als verschiedene Versuche wiederholt die Erfahrung machen liessen, dass durch Umkochen der Schwefelsäure- oder Salzsäure-Lösung aus der Diazoverbindung das Hydroxylderivat nicht in gleicher Weise entsteht.

Das mittelst Aether der alkalisch gemachten Reactionsmasse entzogene ana-Oxy-p-chlorchinolin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, zeichnet sich aber vor seiner Muttersubstanz, dem einfachen ana-Oxychinolin durch seine Löslichkeit in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether etc., sowie durch seine Fähigkeit, gut zu sublimiren, vortheilhaft aus. Die farblosen, glasglänzenden Nädelchen schmelzen bei 183°—184°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,4	60,30 %
H	3,34	3,30 „.

Das Platindoppelsalz:

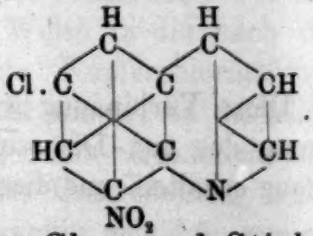
$$[\text{ana-OH-p-Cl}.C_9H_5N.HCl]_2.PtCl_4,$$

fällt aus der alkoholischen salzsauren Lösung des Oxychlorchinolins auf Zugabe von Platinchlorid als gelbes Pulver, das aus heisser, alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt und in glänzenden, aus gelben Blättchen gebildeten Aggregaten erhalten werden kann.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,2	25,3 %.

Das Jodmethylat: $\text{ana-OH-p-Cl}.C_9H_5N.CH_3J$, bildet sich glatt beim drei- bis vierstündigem Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr im Dampfbad. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung[1]) in messinggelben, glänzenden Krystallnadeln, welche bei 199°—201° schmelzen.

o-Nitro-p-chlorchinolin:



Diese Verbindung ist zuerst von Claus und Stiebel[2]) synthetisch auf dem gewöhnlichen Wege aus o-Nitro-p-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 45, 250 u. 47, 434.
[2]) Claus u. Stiebel, Ber. 20, 1381.

chloranilin dargestellt und als bei 156°—157° schmelzend bestimmt worden. — Wie bereits oben erwähnt, erhielten wir bei der Nitrirung grösserer Mengen p-Chlorchinolin dieses Nitroderivat zuerst neben dem beschriebenen ana-Nitro-p-chlorchinolin in kleinen Mengen als Nebenprodukt, dann aber ist es uns (siehe oben S. 359) gelungen, in dem anhaltenden-tagelangen Kochen des p-Chlorchinolins mit rauchender Salpetersäure allein eine Methode aufzufinden, bei welcher die Orthonitroverbingung als ausschliessliches Nitrirungsprodukt erhalten wird, doch steigt auch in diesem Fall die Ausbeute nicht über etwa 60%, da immer ein grosser Theil des Chinolins infolge des anhaltenden Kochens mit der rauchenden Salpetersäure der Verharzung und weitergehender Zersetzung anheimfällt.

Das o-Nitro-p-chlorchinolin ist leicht löslich in Alkohol und auch löslich in viel heissem Wasser und dadurch leicht trennbar von der kaum in heissem Wasser löslichen ana-Nitro-Isomeren. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 158° schmelzen und unzersetzt sublimiren, aber nicht mit Wasserdampf flüchtig sind.

	Berechnet für $C_9H_5ClN_2O_2$:	Gefunden:
C	51,9	52,2 %
H	2,4	2,8 „
N	13,4	13,5 „
Cl	17,0	16,6 „.

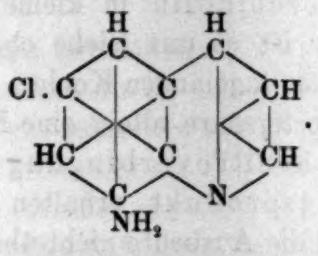
Durch die orthoständige Nitrogruppe sind die basischen Eigenschaften der Verbindung nahezu ganz zum Verschwinden gebracht. Ein Jodmethylat lässt sich auch beim Erhitzen der Componenten auf 150° nicht erhalten und ebenso scheinen die einfachen Salze kaum zu existiren.

Das Platindoppelsalz: $[o\text{-}NO_2\text{-}p\text{-}Cl\text{-}C_9H_5N.HCl]_2PtCl_4$, dagegen fällt beim Versetzen einer Auflösung der Base in viel concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid als gelber Niederschlag aus und kann sogar aus heisser Salzsäure von mittlerer Concentration umkrystallisirt werden. Allein die durchsichtigen, glasglänzenden, orangegelben Nadeln erleiden sofort beim Zusammenkommen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure Dissociation und fallen ebenso beim Erhitzen — im Gegensatz zu dem noch bei 300° beständigen Chloroplatinat des ana-Nitro-

p-chlorchinolins — schon bei 251° unter Aufblähen der vollkommenen Zersetzung anheim.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,6	23,45 %—23,62 %.

o-Amido-p-chlorchinolin:



Die Reduction der o-Nitroverbindung erfolgt sehr glatt, wenn man die Auflösung derselben in concentrirter Salzsäure unter Abkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür versetzt. Das Zinndoppelsalz scheidet sich dann in Gestalt gelber Nädelchen aus, welche bei 284° schmelzen, beim Behandeln mit Wasser aber sich roth färben.

Nicht so glatt scheint die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu verlaufen; man muss in diesem Fall erwärmen und dabei scheiden sich, indem die Lösung braunrothe bis dunkelbraune Farbe annimmt, harzige Produkte aus. — Nach Uebersättigen der Reactionsmasse mit Alkali unterwirft man sie in beiden Fällen der Destillation mit Wasserdampf. Dabei geht das o-Amido-p-chlorchinolin mit Leichtigkeit über und wird durch Umkrystallisiren der zunächst erhaltenen weissen Flocken aus Alkohol oder Petroläther in Form feiner, farbloser Nädelchen erhalten, welche bei 73° schmelzen und zu den gleichen Formen sublimiren.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,5	60,3 %
H	3,9	4,4 „.

Löst man das o-Amido-p-chlorchinolin in einem Ueberschuss von heisser concentrirter Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten offenbar zwei verschiedene Salze heraus, das eine in grösseren rothen, anscheinend dem asymmetrischen System angehörenden Formen, das andere in kleinen, gelben, körnigen Krystallen. Beim Zusammenkommen mit Wasser, oder auch schon mit verdünnter Salzsäure erleidet das rothe Salz Veränderung und zerfällt in die gelben Krystalle, welche

gegen Wasser beständig erscheinen. Sie schmelzen gegen 208°, während die rothen Krystalle bei 228° ungefähr erst geschmolzen sind.

Der Analyse[1]) nach scheinen die rothen Krystalle in der That, wie auch schon ihr Verhalten gegen Wasser vermuthen lässt, das neutrale Salz mit zwei Molekülen Salzsäure von folgender Zusammensetzung zu sein:

$$HCl \,.\, H_2N—C_9H_5ClN—HCl.$$

	Berechnet:	Gefunden:
2 Cl	28,2	27,3 %.

Wenn somit kaum gezweifelt werden kann, dass in diesem Präparat die erste derartige Verbindung eines Amidochinolins mit zwei Mol. Salzsäure erhalten worden ist, so muss es um so auffallender erscheinen, dass es gerade ein Orthoamido-Derivat des Chinolins ist, an welchem diese Fähigkeit, als zweiwerthige Base zu functioniren, zum ersten Mal beobachtet werden konnte, als nach den wiederholt bei anderen Reactionen gemachten Erfahrungen durch den Eintritt eines Amidorestes in die Orthostellung eines Chinolins die basischen Eigenschaften desselben im Allgemeinen nicht sowohl vermehrt, sondern im Gegentheil meist unverkennbar abgeschwächt erscheinen. Uebrigens hoffe ich, über diese interessanten Beziehungen bald Weiteres mittheilen zu können, da ich das Specialstudium nicht nur der bisher noch sehr wenig untersuchten einfachen Amidochinoline, sondern auch einer ganzen Reihe von weiter substituirten Amidoderivaten des Chinolins habe in Angriff nehmen lassen.

Das einfachsalzsaure Salz des o-Amido-p-chlorchinolins von der Formel:

$$NH_2 \,.\, C_9H_5ClN \,.\, HCl$$

bildet eine lockere, aus kleinen, gelben Nädelchen bestehende Krystallmasse. Es ist sehr beständig und lässt sich aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle schmelzen bei 208°, können aber durch vorsichtiges Erhitzen bei 120°—130°, offenbar unter Dissociation, sublimirt werden und liefern

[1]) Durch Auflösen der lufttrocknen Substanz in verdünnter Salpetersäure und Fällen dieser Lösung mit Silbersalpeter.

in einem geeigneten Gefäss ein Sublimat von unveränderter Zusammensetzung und von dem gleichen Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	17,0	17,43 %.

Mit Platinchlorid scheint das o-Amido-p-chlorchinolin immer nur das eine Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $(NH_2 . C_9H_5ClN . HCl)_2 . PtCl_4$ zu liefern; wenigstens erhielten wir diese Verbindung auch, als die mit Platinchlorid versetzte Lösung der Base in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure unter dem Exsiccator zur Krystallisation gebracht wurde. Auch die auf diese Weise erhaltenen, zu braunen, warzenähnlichen Aggregaten vereinigten, harten Krystalle haben die angegebene Zusammensetzung. Beim Erhitzen in der Capillare beginnen sie sich gegen 195° dunkel zu färben, werden bei 203°—205° schwarz und erleiden endlich bei 212°—213° vollständige Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,35	25,21 %.

o-Amido-p-chlorchinolin-Jodmethylat:

$$\overset{2}{N}H_2 . C_9H_5\overset{4}{Cl}N . CH_3J,$$

entsteht am besten durch Erhitzen der beiden Componenten (unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Jodmethyl) im geschlossenen Gefäss auf 100°. Ein zweites Mol. Jodmethyl zu addiren, ist uns nicht gelungen. — Das Jodmethylat krystallisirt aus wässriger oder weingeistiger Lösung in kleinen, orangegelben Nädelchen, welche bei 178° unzersetzt zu einem rothen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Oel schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
J	39,62	39,44 %.

Durch Umsetzung des Amidorestes mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und durch Zersetzung der erhaltenen Diazochlorid-Lösung mit Kupferpulver wurde das o-Amido-pchinolin in der gewöhnlichen Weise leicht in das entsprechende Dichlorchinolin übergeführt. Dieses wurde, nachdem es durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt war, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, resp. aus Petroläther

in schönen, farblosen, glasglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 104° erhalten und erwies sich nicht nur durch diesen Schmelzpunkt, sondern auch durch seine anderen Eigenschaften evident als identisch mit dem synthetisch aus dem o-p-Dichloranilin (dem sogen. m-Dichloranilin) dargestellten o-p-Dichlorchinolin.[1])

Sulfonirung des p-Chlorchinolins.

Nachdem die ersten Vorversuche unverkennbar ergeben hatten, dass, entsprechend den bei dem p-Bromchinolin gemachten Erfahrungen, auch diese Chlorverbindung der directen Sulfonirung nur sehr schwer, bei Anwendung von nicht rauchender Schwefelsäure z. B. nur bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 250°, zugänglich ist, haben wir die specielleren, im Folgenden kurz zusammengefassten Untersuchungen[2]) über die Entstehung verschiedener Sulfonderivate auf die Anwendung von 60% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure beschränkt.

Trägt man einen Gewichtstheil p-Chlorchinolin in kleinen Portionen und unter guter Kühlung in fünf Gewichtstheile rauchende Schwefelsäure von der angegebenen Zusammensetzung ein und lässt die klare, kaum gefärbte Lösung in einem geschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist nach etwa 4 Monaten kaum ein Viertheil des der Reaction gebotenen p-Chlorchinolins zur Sulfonirung gelangt. Beim Neutralisiren der in etwa das 4fache Volum Wasser eingetragenen Reactionsmasse mit Baryt scheidet sich das unverändert gebliebene p-Chlorchinolin ab und kann leicht wiedergewonnen werden, dagegen ist das entstandene Sulfonirungsprodukt in der vom Baryumsulfat abfiltrirten wässrigen Lösung als Barytsalz enthalten und hinterbleibt als solches beim Eindampfen dieser Lösung in Form einer krystallinischen Masse. Die aus dem Barytsalz freigemachte Säure ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser auch nur recht schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissen,

---

[1]) La Coste, Ber. 15, 559.

[2]) Genauere Angaben: Alfr. Schedler, Inaug.-Dissert. S. 33 ff.

wässrigen Lösung in kleinen, glänzenden, farblosen Kryställchen ab. Unter dem Mikroskop lassen sich in denselben deutlich zweierlei Formen erkennen, in weitaus überwiegender Menge Täfelchen und Blättchen, und in sehr geringer Menge Nädelchen. Es sei gleich hier erwähnt, dass die ersteren Formen, anscheinend rhombische Tafeln, den Krystallen von Natronsalpeter sehr ähnlich, der p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure angehören, während die nadelförmigen Krystalle die o-Sulfonsäure repräsentiren, und dass die letzteren auch in heissem Wasser entschieden schwerer löslich sind, als die Tafeln der ana-Sulfonsäure. Indessen zur Trennung der beiden Isomeren lässt sich dieser Unterschied in der Löslichkeit der freien Säuren nicht wohl ausnützen, dagegen eignen sich hierzu sehr gut die Kalisalze, von denen auch wieder das der o-Sulfonsäure das schwerer lösliche ist und zuerst in säulenförmigen Spiessen anschiesst, während das Kalisalz der ana-Sulfonsäure erst aus der concentrirteren Lösung in grossen, dicken, plattenförmigen Prismen krystallisirt.

Unter den oben präcisirten Versuchsbedingungen wurden aus 20 Grm. p-Chlorchinolin etwa 7 Grm. der reinen ana-Sulfonsäure nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhalten. Die Menge der entstandenen o-Sulfonsäure war zu gering, um eine Isolirung derselben in reinem Zustand zu gestatten; das Vorhandensein derselben in dem Sulfonirungsprodukt konnte eben nur durch die mikroskopische Untersuchung der direct ausgeschiedenen Krystalle constatirt werden.

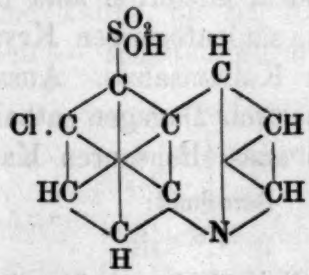
Ziemlich das gleiche Resultat erhält man, wenn das Gemisch von 1 Thl. p-Chlorchinolin mit 5 Thln. der 60 % Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure 2—3 Tage lang bei Dampfbadtemperatur digerirt wird. Aus 10 Grm. p-Chlorchinolin waren innerhalb dieser Zeit etwa 4 Grm. Sulfonirungsprodukt gebildet, und zwar fast ausschliesslich ana-Sulfonsäure mit nur Spuren der o-Verbindung.

Einen anderen Verlauf beginnt die Reaction erst zu nehmen, wenn das im gleichen Mengenverhältniss bereitete Sulfonirungsgemisch auf 170°—180° erhitzt wird. Dann ist die Sulfonirung, wie sich durch herausgenommene Proben leicht feststellen lässt, schon nach 2—3stündiger Einwirkung eine vollständige, und die Menge der entstandenen o-Sulfonsäure, wenn

sie auch immer noch sehr in der Minderheit ist, hat doch unverkennbar zugenommen, so dass z. B. in einem Versuch aus 20 Grm. p-Chlorchinolin neben einigen 20 Grm. der ana-Verbindung 3 Grm. o-Sulfonsäure im reinen Zustand gewonnen wurden.

Wird die Temperatur bei der Sulfonirung noch höher gesteigert, so nimmt die Bildung der o-Sulfonsäure immer mehr zu, und wenn z. B. die Reaction durch Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 280°—300° durchgeführt ist, dann lässt sich aus der braunschwarzen, dickflüssigen Sulfonirungsmasse ana-Verbindung kaum mehr isoliren, sondern nach dem Reinigen des graubraunen Rohproduktes durch wiederholtes Umkrystallisiren, Zersetzen und Wiederherstellen des Kalisalzes wird schliesslich nur die reine o-Sulfonsäure erhalten. Natürlich ist es zur Erzielung dieses Resultates nicht nöthig, für die Versuche, bei denen auf so hohe Temperatur erhitzt wird, auch gerade die starke, 60% Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure anzuwenden. Diese ist nur nöthig, wenn es sich um die Einführung der Sulfongruppe in die Anastellung des p-Chlorchinolins handelt, d. h. nur für diejenige Substitution, welche durch Steigerung der Temperatur über einen gewissen Grad nicht begünstigt, sondern im Gegentheil zurückgedrängt wird. — Wie im folgenden Aufsatz ausgeführt ist, stellen sich für die Sulfonirung des p-Bromchinolins die Verhältnisse nicht in gleicher Weise einfach und klar.

p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure:



+ H_2O.

Wie bereits erwähnt, ist diese Säure auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich; aus der kochenden Lösung krystallisirt sie beim langsamen Erkalten in nicht sehr grossen, aber meist gut ausgebildeten tafelförmigen, oder auch würfelähnlichen Krystallen, die sich mit Vorliebe in treppenartiger Anordnung zu dutenförmigen Aggregaten, ähnlich den Natron-

salpeter-Krystallen, zusammenlagern. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100°—110° leicht abgeben, und zeigen weder im wasserhaltigen, noch im entwässerten Zustand einen Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,88	6,76 %.

Für die entwässerte Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,57	14,62 %.

Von den Salzen der p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure ist, wie schon erwähnt, das Kaliumsalz besonders charakteristisch; ich beschränke mich hier vor der Hand auf seine nähere Beschreibung, da ich die Untersuchung beider Sulfonsäuren des p-Chlorchinolins, namentlich in Betreff ihrer Fähigkeit, Ester, resp. Betaïne und Ester-Alkylate zu bilden, fortsetzen lasse und bei dieser Gelegenheit auch die anderen Salze zum weiteren Studium bringen werde.

Das Kaliumsalz der ana-Sulfonsäure:

$$C_9H_5\overset{4.}{Cl}N\,.\,\overset{5.}{SO_3}K + 1^1/_2H_2O,$$

krystallisirt in prachtvollen, grossen, glasglänzenden Krystallen, in der Grundform, wie es scheint, trikline, sechsseitige, massive, dicke Tafeln, die durch Abstumpfungen flächenreichere Formen liefern, welche wie kurze, gedrängte Säulen mit Pyramidenaufsätzen erscheinen. Sie sind auch in heissem Wasser nicht sehr leicht löslich, immerhin aber bemerkenswerth löslicher, als die schlanken, säulenförmigen Krystalle des entsprechenden o-sulfonsauren Kaliumsalzes. Ausserdem krystallisirt das letztere Salz wasserfrei. Dagegen enthalten die oben beschriebenen Krystalle des ana-sulfonsauren Kaliumsalzes $1^1/_2$ Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,75	8,87 %.

Das bei 120° entwässerte Salz ergab bei der Kaliumbestimmung:

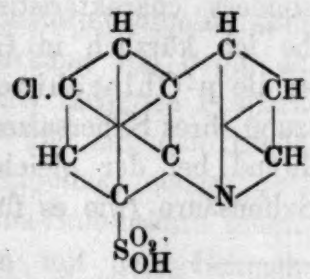
	Berechnet:	Gefunden:
K	13,85	13,70 %.

Um die Stellungsbeziehungen für diese, nur unter der Einwirkung von sehr anhydridreicher Sehwefelsäure und nur in

niedererer Temperatur sich bildende Sulfonsäure mit aller Bestimmtheit und direct festzustellen, haben wir einerseits die Sulfongruppe wieder eliminirt und durch Wasserstoff resubstituirt und auf diese Weise constatirt, dass wirklich ein Derivat des p-Chlorchinolins vorliegt. Diese Entsulfonirung gelingt nach unserer Erfahrung durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, und zwar glatt und quantitativ, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen rauchender (40 % HCl) Salzsäure und Wasser anwendet und einen Theil Sulfonsäure mit 20 Theilen dieses Gemisches im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 300°—310° erhitzt. Bei 200° wirkt Salzsäure von der angegebenen Stärke noch nicht ein, während auch concentrirtere Säure (2 Theile rauchende Säure und 1 Theil Wasser) bei 8—10stündigem Erhitzen im Rohr auf 230° bis 240° erst einen verhältnissmässig kleinen Theil der Sulfonsäure zu spalten vermag. Die als Spaltungsprodukt erhaltene Base zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf genau die oben angegebenen Eigenschaften: farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 40°—41°, Siedepunkt 261°—262° — und bestätigte also auch diese Zahlen zweifellos als die physikalischen Constanten des reinen p-Chlorchinolins. Andererseits haben wir für die Sulfongruppe die ana-Stellung gleichfalls direct und mit gleicher Sicherheit nachgewiesen durch Ueberführung der Verbindung in die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure, welche nach der früher von mir beschriebenen Methode[1]) leicht in guter Ausbeute und mit den charakteristischen Eigenschaften — farbolse Blättchen und Tafeln, die bei 318° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen — erhalten wurde.

---

p-Chlorchinolin-o-sulfonsäure:



Diese Säure ist, wie schon wiederholt erwähnt wurde, in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 264.

kleinen, farblosen, glasglänzenden, kurze Säulchen oder Nädelchen bildenden Kryställchen, die wasserfrei sind und keinen Schmelzpunkt besitzen. Am schönsten erhält man sie, wenn man eine verdünnte, heisse Lösung des Kaliumsalzes mit heisser, verdünnter Salzsäure übersättigt und langsam erkalten lässt.

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,1	13,4 %
C	14,5	14,37 „ .

Von den Salzen dieser Säure ist, wie schon angeführt, ebenfalls

das Kaliumsalz: $C_9H_5\overset{4.}{Cl}N.\overset{2.}{SO_3}K$, charakteristisch und zur Trennung der beiden Isomeren geeignet. Es bildet prachtvolle, glasglänzende, farblose, schlanke Säulen, die meist einfach und regelmässig ausgebildet sind, zuweilen aber auch zugespitzte oder plattgedrückte Enden zeigen, indessen niemals auch nur im Geringsten an die gedrungenen, massigen Formen des isomeren Kalisalzes erinnern. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
K	13,85	13,80 %.

Wenn ich, wie oben bereits angekündigt, die vergleichende Untersuchung dieser beiden interessanten Sulfonsäuren des p-Chlorchinolins weiter fortsetzen lasse, so geschieht es namentlich, um einige bestimmte Reactionen zu verfolgen, bei denen die beiden Isomeren sich in ihrem Verhalten besonders charakteristisch von einander unterscheiden. So habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit Steinitz gefunden, dass die p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure[1]) bei der Umsetzung ihres Silbersalzes mit Halogenalkylen Betaïne bildet, während bei der gleichen Reaktion aus dem Silbersalz der o-Sulfonsäure (wie es für die o-Sulfonsäure des p-Bromchino-

[1]) Die ana-Stellung der Sulfongruppe an und für sich ist hierfür nicht maassgebend, da die o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure unter gleichen Umständen nach den Untersuchungen von Claus und Schöller (dies. Journ. [2] 48, 150) Ester bildet.

lins schon früher[1]) constatirt wurde) Ester oder deren Zersetzungsprodukte entstehen.

Ebenso ist das Verhalten der beiden Säuren gegen Chlor in wässriger Lösung ein wesentlich verschiedenes. Während die o-Sulfonsäure auch bei stundenlangem Durchleiten eines Chlorstromes durch ihre kochende, wässrige Lösung durchaus unangegriffen bleibt (auf diese Weise gereinigt werden kann), wird unter den gleichen Umständen die p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure leicht und vollkommen zersetzt, indem unter Abspaltung der Sulfongruppe als Schwefelsäure höher gechlorte Derivate: Trichlor- und Tetrachlor-Chinoline gebildet werden.

Auch im Verhalten gegen Brom kommt ein solcher Unterschied in der Reactionsfähigkeit der beiden isomeren Sulfonsäuren zur Erscheinung, insofern die Zersetzung der ana-Sulfonsäure schon in verdünnter, wässriger Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbad erfolgt, — für die o-Sulfonsäure aber Erhitzen mit wenig Wasser und Brom im geschlossenen Rohr auf 140°—150° erforderlich ist, um die analoge Umsetzung zu bewirken. — In beiden Fällen erfolgt, unabhängig zunächst von der Menge des zur Reaktion gebrachten Broms, die Umsetzung sicher derart, dass unter Eliminirung des Sulfonrestes nicht nur für diesen, sondern auch ausserdem noch für wenigstens ein Wasserstoffatom (wohl in γ-Stellung?) Brom eintritt. — Aus den rohen Reactionsprodukten gelingt es auch leicht, scheinbar reine und einheitliche Substanzen zu isoliren, so aus der Einwirkung von Brom auf die ana-Sulfonsäure farblose, seidenglänzende, auch unverändert sublimirende Nadeln vom Schmelzpunkt 203°, die Herrn Dr. Schedler bei der Analyse, annähernd auf ein Chlordibromchinolin stimmende Zahlen ergaben; aus der Einwirkung von Brom auf die o-Sulfonsäure im Rohr ein gleichfalls farbloses Präparat mit dem constanten Schmelzpunkt 166° und mit den Eigenschaften eines dreifach halogenisirten Chinolins; ebenso auch aus der Einwirkung von Chlor auf die ana-Sulfonsäure scheinbar ganz einheitliche, farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt 320° (!), deren Chlorbestimmung auf ein Trichlorchinolin schliessen liesse. Allein nach den wiederholt bei anderen Ge-

[1]) Claus u. Zuschlag, dies. Journ. Journ. [2] 40, 462.

legenheiten[1]) von uns gemachten Erfahrungen muss gerade für die Beurtheilung solcher höher halogenisirter Chinolinderivate, namentlich wenn sie aus ähnlichen Umsetzungen, wie die hier beschriebenen, hervorgegangen sind, in Betreff ihrer Individualität besondere Vorsicht angewendet werden, und daher sind diese Verbindungen vor ihrer weiteren Besprechung noch einer recht eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Freiburg, im März 1894.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels;

von

R. Otto.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einer im Jahre 1888 in diesem Journal veröffentlichten kleinen Abhandlung: Ueber Benzoltetrasulfid und Paratoluoltetrasulfid[2]) habe ich nachgewiesen, dass aramatische Sulfinsäuren (Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure) durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen, je nach den Concentrationsbedingungen, unter Bildung von Disulfiden oder Tetrasulfiden, gemäss den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2RSO_2H + 3H_2S = R_2S_2 + S_3 + 4H_2O,$$

$$\text{II.}\quad 2RSO_2H + 3H_2S = R_2S_4 + S + 4H_2O,$$

reducirt werden.[3]) Am Schlusse der Abhandlung machte ich kurz noch darauf aufmerksam, dass Benzolsulfonchlorid

---

[1]) Siehe z. B. Claus u. Heermann, dies. Journ. [2] 42, 334. — Vergl. namentlich den folgenden Aufsatz: „Ueber p-Bromchinolin" gegen Schluss.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 208. Vorläufige Mittheilung: Ueber Synthese aromatischer Alkylsulfurete. — Ber. 20, 2089.

[3]) Nach I in verdünnter, nach II in concentrirter Lösung.

sich ähnlich in kalter alkoholischer Lösung gegen das Gas verhielte [1]), dass dieses aber auf das im Wasserbade verflüssigte, bei gewöhnlicher Temperatur starre Chlorid der Paratoluolsulfonsäure ohne alle Wirkung sei.[2]) Diese letztere Beobachtung gab zunächst die Veranlassung zu einer Reihe weiterer Versuche, die Material zur Beantwortung der folgenden Fragen liefern sollten:

1. Wirkt Schwefelwasserstoff auf an sich flüssige oder durch Wärmezufuhr verflüssigte Sulfonsäurechloride allein nicht reducirend ein, benöthigt es dazu vielmehr eines Lösungsmittels? Zutreffenden Falls, ist

2. Die Beschaffenheit des Lösungsmittels gleichgültig für das Zustandekommen des Reductionsprocesses oder nicht?

Ueber diese Versuche, bei denen ich in dankenswerther Weise von meinem Assistenten, Herrn Dr. G. Zuschlag, Unterstützung fand, und die auch auf den Sulfonsäurechloriden nahe stehende Sulfonverbindungen ausgedehnt wurden, um Grundlagen für die Beantwortung der weiteren Frage zu liefern, welche sonstige Sulfonverbindungen sind durch Schwefelwasserstoff reducirbar und event. unter welchen Bedingungen, soll im Nachstehenden kurz Bericht erstattet werden, wenn auch die Versuche durchaus nicht so weit ausgedehnt wurden, dass sie auch nur einigermaassen abschliessendes Material für die Erledigung der beregten Fragen liefern. Der Hauptzweck ihrer Veröffentlichung ist der, Kreisen, die berufener als ich für die Lösung derartiger Fragen sind, Anregung zur weiteren Verfolgung des ausserhalb meines eigentlichen Arbeitsgebietes liegenden Gegenstandes zu geben. Diesen überlasse ich es auch, zu versuchen, die von mir gemachten und nun darzulegenden Beobachtungen auf eine theoretische Grundlage zurückzuführen.

---

[1]) Das Chlorid, welches nur sehr langsam durch Alkohol esterificirt wird (vergl. Ber. **25**, 2255) — ich nahm damals an, irrthümlicher Weise, dass es dadurch überhaupt keine Esterification erlitte — wurde unter Bildung von freiem Schwefel zu Thiophenol, Phenyldisulfid und Phenyltetrasulfid reducirt. Die Reaction, von der ich mich von Neuem überzeugt habe, findet schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb der alkoholischen Lösung statt.

[2]) In alkoholischer Lösung esterificirt sich dieses Sulfonsäurechlorid bekanntlich sehr schnell, weshalb davon Abstand genommen werden musste, eine solche Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

I. Sulfonsäurechloride und Schwefelwasserstoff.

1. Benzolsulfonchlorid. Das Chlorid wurde für sich anfangs bis 100° und als dann, nach mehreren Tagen, noch keine Reaction wahrzunehmen war, wiederum mehrere Tage bei 120°—130° mit dem trocknen Gase behandelt. In dem Gasstrome destillirte etwas unverändertes Chlorid über, das sich durch siedendes, wässriges Ammoniak leicht und völlig in Benzolsulfonamid (Schmelzpunkt 148°) verwandeln liess. Das nicht Uebergegangene erwies sich ebenfalls als völlig unverändertes Chlorid, löste sich demnach beim Kochen mit Wasser ohne Rückstand als Sulfonsäure auf. Benzolsulfonchlorid für sich wird also durch Schwefelwasserstoff, wie die entsprechende Toluolverbindung unter gleichen Bedingungen, nicht reducirt. Ebenso wenig wirkte das trockne Gas auf eine etwa zehnprocentige siedende benzolische Lösung des Chlorids ein. Nach etwa 50stündiger Behandlung wurde das Lösungsmittel abdestillirt. Es erwies sich frei von Thiophenol, wie auch der Destillationsrückstand weder diese Verbindung noch andere hier in Betracht kommende Reductionsprodukte, namentlich auch keinen Schwefel enthielt, somit beim Kochen mit Wasser völlig als Sulfonsäure in Lösung ging. Auch als das Chlorid unter dem mehrfachen Volumen Wasser zunächst mehrere Tage (etwa 90 Stunden) bei gewöhnlicher Temperatur und dann ebenso lange bei Wasserbadwärme ohne Unterbrechung mit dem Gase behandelt wurde, entstanden keine Reductionsprodukte, ging die Verbindung lediglich in Sulfonsäure über. Zu demselben negativen Resultate führte ein Versuch, bei welchem die Lösung des Chlorids in der doppelten Menge Eisessig nach Zusatz von soviel Wasser, dass sich etwas Chlorid wieder abschied, zunächst wieder bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich unter gelindem Erwärmen ohne Unterbrechung im Ganzen etwa 60 Stunden lang mit dem Gase behandelt wurde.[1])

[1]) Das zu den Versuchen benutzte, von Kahlbaum bezogene, aus Phosphorchlorid und sulfonsaurem Salz dargestellte, wasserhelle Sulfonchlorid enthielt Spuren von Arsen, die bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen gefällt wurden. Ich erwähne diese Verunreinigung, deren Quelle wohl in dem Arsengehalte der Ausgangsmaterialien

Als jedoch eine Lösung des Benzolsulfonchlorids in etwa 150 Ccm. gewöhnlichen Aethers nach Zusatz von soviel Wasser, dass einige Cubikcentimeter ungelöst blieben, etwa 40 Stunden lang der Einwirkung des Gases im Wasserbade ausgesetzt wurde, blieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelbgefärbtes Produkt, das specifisch nach organischen Schwefelverbindungen roch und beim Kochen mit Wasser nur zum Theil in Lösung ging. Das ungelöst Bleibende, welches nach einiger Zeit partiell erstarrte, lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol bei 60° schmelzende Krystalle von Phenyldisulfid. Hierdurch ist bewiesen, dass in der wässrigen, ätherischen Lösung, wie in Weingeist, das Sulfonchlorid durch Schwefelwasserstoff Reduction erfährt. Ebenfalls fand Reduction statt, als das Chlorid ganz wie bei dem soeben beschriebenen Versuche, nur unter Ausschluss von Wasser, in Aether mit dem Gase etwa 50 Stunden lang behandelt wurde.[1]) Die gelblichgefärbte Lösung, die sich unter diesen Umständen ergab, hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein Produkt, welches in der Kälte Schwefelkrystalle abschied und sich in siedendem Wasser nicht völlig löste. Der hierin unlösliche Theil verhielt sich wie ein Gemenge von Schwefel und Phenylpolysulfuret. Es ist noch bemerkenswerth, dass die Menge von Reductionsprodukten aus dem Sulfonchlorid in ätherischer Lösung gegenüber den sich in Alkohol bildenden eine weit geringere zu sein scheint; namentlich als von Weingeist und Wasser befreiter Aether und trockner Schwefelwasserstoff angewandt wurden, schien mir die Ausbeute sehr bedeutend hinter der in Alkohol erzielten zurückzustehen.

Während somit Benzolsulfonchlorid in Weingeist wie auch in Aether durch Schwefelwasserstoff reducirt wird, erleidet es in methylalkoholischer Lösung, selbst wenn diese reichliche Mengen von Wasser enthält, keine Reduction oder es

(Phosphor, wie Schwefelsäure) erblickt werden darf, um dem vorzubeugen, dass Andere bei etwaiger Wiederholung meiner Versuche den bei Behandlung eines solchen Chlorids mit Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschlag anfangs für etwas anderes als Arsensulfid ansehen, wie ich dieses that.

[1]) Der Aether war durch wiederholtes Schütteln mit erneuten Mengen Wasser vom Weingeist und schliesslich durch Chlorcalcium vom Wasser befreit worden.

entstehen höchstens minimalste Mengen von Reductionsprodukten, sehr auffallender Weise.

10 Grm. des Chlorids wurden in 50 Grm. völlig reinem und wasserfreiem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer ununterbrochen 50 Stunden lang mit trocknem Schwefelwasserstoff behandelt. Schwefelabscheidung fand nicht statt. Von dem Produkte wurde der Methylalkohol abdestillirt; das Destillat gab mit Ammoniakflüssigkeit beim Stehen an der Luft kein Phenyldisulfid, konnte also kein Thiophenol enthalten. Der Destillationsrückstand liess sich mit Wasser fast klar mischen und gab bei der Destillation unter Zusatz von Zink und Schwefelsäure eine Flüssigkeit, die sich nach Zusatz von Ammoniak an der Luft nur schwach opalisirend trübte, höchstens also Spuren von Sulfhydrat enthalten konnte.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führten zwei Versuche, bei denen wiederum je 10 Grm. des Chlorids, in 50 Grm. Methylalkohol, unter Zusatz von 5 Grm. (a), resp. 15 Grm. (b)[1] Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Sommertemperatur ohne Unterbrechung mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden. In dem einen Falle (a) wurde nach 96 Stunden unter Abscheidung einer minimalsten Menge Schwefel ein Produkt erhalten, welches, wie bei dem Versuche mit wasserfreiem Methylalkohol verarbeitet, höchstens zweifelhafte Spuren von Phenyldisulfid lieferte; während bei dem Versuche b, bei 48stündiger Einwirkung des Gases, eine etwas grössere Menge Schwefel sich bildete und dementsprechend einige Milligramme unzweifelhaften Phenyldisulfids (Schmelzp. 60°) erhalten werden konnten.

2. p-Toluolsulfonchlorid. Diese Verbindung, die, wie erwähnt, für sich in geschmolzenem Zustande nicht reducirt werden konnte, erlitt, gleich der entsprechenden Benzolverbindung, auch innerhalb ihrer Lösung in etwa der 4fachen Menge Benzol, durch Schwefelwasserstoff, selbst bei mehrtägiger Behandlung bei Wasserbadwärme gar keine Veränderung, erfuhr jedoch gleich jener Benzolverbindung Reduction, als ihre Lösung in wasserhaltigem Aether (s. oben) unter Erwärmung anhaltend (etwa 40 Stunden lang) mit dem Gase behandelt wurde. Aus dem Umstande, dass die ätherische Lösung

[1] Hierbei hatte sich etwas Chlorid ausgeschieden.

keinen Schwefel abschied, darf man den Schluss ziehen, dass sich darin ein Tetrasulfid gebildet hatte. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung, zur Entfernung von etwas noch vorhandenem Chlorid mit Wasser gekocht, stellte ein dickes, nach einiger Zeit partiell erstarrendes, braungelbes und unangenehm riechendes Oel dar. Der krystallinische Antheil desselben lieferte aus Alkohol bei 59°—61° schmelzende Krystalle, die nach der Analyse als ein Gemenge von Tolyldisulfid und Tolyltrisulfid angesehen werden dürfen.

	Berechnet für $(C_7H_7)_2S_2$:	Berechnet für $(C_7H_7)_2S_3$:	Gefunden:
C	68,3	60,4	61,8 %
H	5,7	5,0	5,4 „
S	26,0	34,5	30,0 „.

Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure wurde dieses Produkt zu Thioparakresol (Schmelzp. 43°) reducirt.

3. β-Naphtalinsulfonchlorid. Bei etwa 70stündiger Behandlung von 10 Grm. dieses Chlorides in beiläufig 150 Ccm. Aether bei Gegenwart einiger Ccm. Wasser unter gelindem Erwärmen ergab sich ein Produkt, welches nach Entfernung des beigemengten unveränderten Chlorides — durch Kochen mit Wasser — aus Alkohol in bei 55°—56° schmelzenden Nadeln krystallisirte, die sich wie ein Naphtylpolysulfuret z. B. gegen farbloses Schwefelammon verhielten.

4. Auch das Chlorid der α-Naphtalinsulfonsäure lieferte, unter denselben Bedingungen wie die β-Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine, wenn auch nur geringe Menge eines Produktes, welches sich wie ein Gemenge von Polysulfureten verhielt.

5. Parabrombenzolsulfonchlorid. 10 Grm. wurden innerhalb 300 Ccm. Weingeist mit Schwefelwasserstoff 80 Stunden lang behandelt. Unter Abscheidung reichlicher Mengen von Schwefel entstand ein Reductionsprodukt, das nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93° schmelzende, glänzende Blättchen darstellte.

6. Chlorid der Benzolmetadisulfonsäure. In wasserhaltigem Aether unter Abscheidung von Schwefel reducirbar.

7. Chlorid der Monosulfonsäure des Sulfobenzids.[1]) Ebenfalls, aber ohne dass sich Schwefel in der wasserhaltigen ätherischen Lösung abschied, reductionsfähig, wie auch das

8. Chlorid der Disulfonsäure des Sulfobenzids[2]) innerhalb Alkohol sich reduciren liess.

II. Ester von Thiosulfonsäuren und Schwefelwasserstoff.

Dass Ester jener Säuren in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff sich reduciren lassen, ist von mir bereits früher nachgewiesen worden.[3]) Es wurde nun weiter festgestellt, dass sich der Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, das sogen. Benzoldisulfoxyd, auch in methylalkoholischer Lösung, sowie bei Ausschluss eines jeden Lösungsmittels durch das Gas reduciren lässt.

Bei 100° scheint trockner Schwefelwasserstoff auf geschmolzenes Benzoldisulfoxyd nicht zu reagiren, als aber die Temperatur auf 120°—130° gesteigert wurde, fand Einwirkung statt. Nach einigen Stunden war der grösseste Theil des Disulfoxyds in ein öliges Produkt verwandelt worden, das an farbloses Schwefelammon Schwefel abgab und sich dabei in Phenyldisulfid (Schmelzp. 60°) verwandelte, also nur aus höheren Schwefelverbindungen bestehen konnte. Durch Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff (45 Stunden lang) in eine Lösung des Disulfoxyds (5 Grm.) in reinem, völlig wasserfreiem Methylalkohol (75 Grm.) unter gelindem Erwärmen wurde das Disulfoxyd völlig zu einem Gemenge von Phenylpolysulfureten verwandelt, die bei Behandlung mit farblosem Schwefelammon unter Bildung von Ammonpolysulfuret zu Phenyldisulfid sich reduciren liessen. Dahingegen gelang es nicht, das Disulfoxyd in benzolischer Lösung zu reduciren. Eine

---

[1]) Vergl. R. Otto: Ueber eine Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. Ber. 19, 2417.

[2]) Vergl. R. Otto u. A. Rössing: Ueber eine Disulfonsäure des Sulfobenzids. Ber. 19, 3124.

[3]) Vergl. R. Otto u. A. Rössing: Reduction der Ester von Thiosulfonsäure mit ein- und zweiwerthigen Alkylen. Ber. 20, 2090.

solche, die in 60 Grm. beiläufig 2 Grm. der Verbindung enthielt, lieferte, nachdem sie bei Wasserbadwärme etwa 50 Stunden lang mit trocknem Schwelwasserstoff behandelt war, beim Eindunsten lediglich unverändertes Benzoldisulfoxyd.

III. Sulfinsäuren wie deren Ester und Schwefelwasserstoff.

Es ist im Vereine mit G. Zuschlag von mir nachgewiesen worden [1]), dass Benzolsulfinsäureäthyläther bereits für sich bei 110° durch trocknen Schwefelwasserstoff Reduction erfährt. Ueber das Verhalten der Sulfinsäuren selbst gegen das Reductionsmittel lag bislang nur die Eingangs dieser Abhandlung erwähnte Erfahrung vor, dass sich diese Verbindungen durch das Agens in alkoholischer Lösung leicht zu Polysulfureten reduciren lassen. Es schien hiernach angezeigt, die Versuche weiter auszudehnen, um zu entscheiden, ob die in Rede stehenden Säuren auch bei Ausschluss jedes Lösungsmittels und innerhalb anderer Lösungsmittel Reduction erleiden.

1. Benzolsulfinsäure. Eine etwa 3procent. wässrige Lösung der freien Säure schied bei 30° – 40°, mit Schwefelwasserstoff behandelt, bald gelbliche Massen ab, die durch farbloses Schwefelammon, unter Entziehung von Schwefel, in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid übergeführt wurden, also nur aus höheren Sulfureten — Reductionsprodukten der Sulfinsäure — bestehen konnten. Ebenso konnte die freie Benzolsulfinsäure in etwa 3procent. Lösung in reinem, wasserfreiem Methylalkohol durch das trockne Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt werden. Nach etwa 30stündigem Einleiten des Gases hatten sich reichliche Mengen Schwefel abgeschieden, und die alkoholische Lösung enthielt nun ein dickes, gelbes, unangenehm riechendes Oel, das sich durch farbloses Schwefelammon leicht zu Phenyldisulfid (60° Schmelzp.) reduciren liess. In Form ihres Natriumsalzes liess sich hingegen die Sulfinsäure in einer auf 90° erwärmten, etwa 3procent. wässrigen Lösung durch Schwefel-

[1]) Vergl. die Abhandlung: Fernere Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfinsäureester. Ber. 26, 430.

wasserstoff nicht reduciren. Nach tagelanger Behandlung mit dem Gase ergab die Flüssigkeit nur unverändertes benzolsulfinsaures Natrium.

	Berechnet für $C_6H_5NaSO_2$:	Gefunden:
Na	14,0	13,9 %

Innerhalb ihrer benzolischen Lösung ($1^1/_2$procent.) scheint die freie Benzolsulfinsäure bei Ausschluss von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur durch das in Rede stehende Agens keine Veränderung zu erfahren; den Versuch auch bei höherer Temperatur anzustellen, davon wurde Abstand genommen, nachdem festgestellt war, dass innerhalb siedenden Benzols die Sulfinsäure sich sehr leicht, unter Bildung von Sulfonsäure und Disulfoxyd:

$$3C_6H_6SO_2 = C_6H_6SO_3 + C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O$$

zerlegt.

2. β-Naphtalinsulfinsäure. In dieser Säure habe ich, wie bei dieser Gelegenheit besonders betont werden möge, neuerdings eine Verbindung kennen gelernt, die im Vergleich mit der Benzolsulfinsäure, wie auch der entsprechenden Toluolverbindung gegenüber eine ausserordentliche Beständigkeit und auch einen höheren Schmelzpunkt zeigt.[1]). Sie lässt sich z. B. monatelang in trocknem Zustande frei an der Luft, ohne die leiseste Veränderung zu erfahren, aufbewahren und ist deshalb, und weil sie erst bei höherer Temperatur in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerfällt, vor den anderen genannten Sulfinsäuren, die an der Luft sich leicht oxydiren und unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu Sulfonsäuren und

[1]) Ueber die Darstellung und die Eigenschaften dieser Säure siehe R. Otto, A. Rössing und J. Tröger: Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins, in dies. Journ. [2] 47, 94. Aus der wässrigen Natriumsalzlösung fällt die Säure — wie hier noch bemerkt werden mag — auf Zusatz von Salzsäure sehr voluminös, kleisterartig aus, so dass sie sich in diesem Zustande kaum auswaschen und nur sehr schwer trocknen lässt. Wenn man aber eine Lösung des Salzes in verdünntem Weingeist mit Salzsäure zersetzt, so resultirt die Sulfinsäure in compacten, leicht auswaschbaren Krystallen. Durch Stehenlassen der alkoholischen, salzsauren Flüssigkeit in flacher Schicht bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Verdunstung des Alkohols scheidet sich fast alle Sulfinsäure, da diese in reinem kalten Wasser nur sehr wenig löslich ist, ab.

Disulfoxyden spalten, weit geeigneter zu den Reductionsversuchen.

Zunächst wurde nachgewiesen, dass auch die β-Naphtalinsulfinsäure, in reinem, wasserfreiem Methylalkohol zu einer etwa 3procent. Lösung aufgenommen, im Wasserbade mittelst trocknen Schwefelwasserstoffs sich reduciren lässt. Nach Abtrennung der reichlichen Menge des in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Schwefels ergab sich beim Eindunsten ein unangenehm riechendes Produkt, aus dem sich eine bei 75° und eine bei 114°—118° schmelzende Verbindung isoliren liess. Der Schwefelgehalt beider gestattet, dieselben als Naphtylpolysulfurete anzusehen. Ich werde später, in einer besonderen Mittheilung, auf diese Verbindungen zurückkommen.

Des Weiteren wurden nun 3 Grm. der in Rede stehenden Sulfinsäure, in etwa 200 Grm. reinem, von Wasser und Alkohol freiem Chloroform gelöst [1]), etwa 60 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade mit trocknem Schwefelwasserstoff behandelt. Keine Schwefelabscheidung. Die resultirende Flüssigkeit, die keine unveränderte Sulfinsäure mehr enthielt, hinterliess beim Verdunsten einen gelben, sehr unangenehm riechenden, dicken Syrup (S), der beim Behandeln mit farblosem Schwefelammon, unter Bildung von Mehrfach-Schwefelammon, bald erstarrte, unter Entstehung von β-Naphtyldisulfid (Schmelzp. 139°).

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_2S_2$:	Gefunden:
C	75,5	75,3 %
H	4,4	5,0 „.

In der oben citirten Abhandlung über Naphtalinsulfonverbindungen ist der Schmelzpunkt des β-Naphtyldisulfids, übereinstimmend mit der betreffenden Angabe von O. Billeter (Ueber organische Sulfocyanverbindungen. Ber. 8, 463) zu 132° angegeben worden.

Neuere Erfahrungen haben mir aber ergeben, dass er einige Grade höher, nämlich bei 139° liegt. [2]) Bei dieser Temperatur schmolz z. B. auch das bei der Zersetzung des reinen

[1]) In dieser Menge Chloroform war die Säure eben bei der Siedetemperatur löslich.

[2]) Maikopar (Z. Chem. 1869, 710) giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu 136° an.

Naphtyldisulfoxydes durch Kalilauge neben sulfinsaurem Salz entstehende Disulfid, nach seiner Reinigung durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol.

Die Mutterlauge, die sich beim Umkrystallisiren des Produktes der Einwirkung von Schwefelammon auf das S genannte Produkt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Sulfinsäure aus Alkohol und Benzol, nach Abtrennung des Naphtyldisulfids ergab, schied beim Verdunsten Krystalle einer anderen Verbindung ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 98° schmolzen. Sie wurden nicht weiter untersucht, bestehen aber wahrscheinlich aus einem höheren Sulfuret.

Da innerhalb einer siedenden benzolischen Lösung auch die Naphtalinsulfinsäure, wenn auch langsam, sich zu Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegt, so war kaum zu erwarten, dass es möglich sein würde, die Sulfinsäure, die in kalter benzolischer Lösung durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung erleidet, durch das Agens bei höherer Temperatur in Benzol zu reduciren. Und der Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung dargethan. Nachdem erst nach tagelanger Behandlung der etwa 1procent. siedenden benzolischen Lösung der β-Naphtalinsulfinsäure mit Schwefelwasserstoff der letzte Rest dieser Säure chemisch verwandelt war, enthielt die benzolische Flüssigkeit ein Produkt, das wesentlich aus bei 106° bis 108° schmelzendem Naphtyldisulfoxyd[1]) bestand, daneben aber noch kleine Mengen niedriger schmelzender Verbindungen erkennen liess, die nach ihren Eigenschaften nur Naphtylpolysulfurete sein konnten.[2]) Da den oben mitgetheilten Beobachtungen zu Folge nicht wohl anzunehmen ist, dass diese Verbindungen Reductionsprodukte des Disulfoxydes darstellen (Benzoldisulfoxyd wird in Benzol durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt), so bleibt nur übrig, sie als Produkte der Reduction der Sulfinsäure anzusehen.

Auf starre Benzolsulfinsäure wie auch β-Naph-

---

[1]) Dieses gab mit Kali verseift Sulfinsäure und bei 139° schmelzendes Disulfid.

[2]) Sie schmolzen zwischen 70° und 76°. Das eine, oben erwähnte Reductionsprodukt der Naphtalinsulfinsäure in wasserfreiem Methylalkohol schmolz bei 75°.

talinsulfinsäure erwies sich trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung. Die Frage, wie sich das Gas gegen die durch Wärme verflüssigten Sulfinsäuren verhält, entzog sich der experimentellen Erledigung, weil sich zeigte, dass sowohl die eine wie die andere Sulfinsäure nicht ohne Zersetzung sich schmelzen lassen; selbst wenn man sie eben nur bis zum Schmelzen erhitzte und dann wieder erkalten liess, erwiesen sich die Verbindungen nicht mehr völlig in einer Lösung von kohlensaurem Natrium löslich. Ich beabsichtige, auf diese Verhältnisse bei einer anderen Gelegenheit zurückzukommen.

IV. Sulfone und Schwefelwasserstoff.

Dass diejenigen Monosulfone, die durch Kalilauge sich nicht verseifen lassen und durch nascenten Wasserstoff keine Reduction erleiden, auch durch Schwefelwasserstoff keine Reduction erfahren können, habe ich für so selbstverständlich angesehen, dass ich von bezüglichen Versuchen Abstand nahm. Anders lag aber meines Erachtens die Sache bei den verseifbaren und durch nascirenden Wasserstoff reducirbaren Disulfonen, wie z. B. dem Aethylendiphenylsulfon:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix};$$

hier hielt ich es für angezeigt, die Frage durch besondere Versuche zu erledigen. Zu diesen bediente ich mich als Paradigma des leicht zu beschaffenden Aethylendiphenylsulfons.[1]) Auf dieses Disulfon liess ich zunächst anhaltend in geschmolzenem Zustande, bei etwa 185°, trocknen Schwefelwasserstoff einwirken, es blieb völlig unverändert. Ebenso wenig veränderte es sich unter der anhaltenden Einwirkung des Gases bei Wasserbadwärme in einer etwa 2procent. Auflösung in Benzol oder in gewöhnlichem Weingeist.

V. Sulfonsäuren wie Ester derselben und Schwefelwasserstoff.

Da auch diese Verbindungen durch nascenten Wasserstoff keine Reduction, bekannter Massen, erleiden, so war eigentlich von vornherein als ausgeschlossen anzusehen, dass sie durch

[1]) Vergl. R. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon. Dies. Journ. [2] 30, 171 u. 321.

Schwefelwasserstoff reducirt werden würden. Zum Ueberfluss wurde aber doch noch durch einige Versuche die Richtigkeit dieser Annahme dargethan. Zu diesen Versuchen diente p-Toluolsulfonsäure und der Aethyläther der Benzolsulfonsäure. Die Säure wurde bei 100° anhaltend — sowohl in concentrirtem Zustande als auch in etwa 5procentiger wässriger Lösung der Einwirkung des Gases unterworfen, der Aether theils für sich bei 120°—128°, theils in verdünnter weingeistiger Lösung mit dem Gase bei Wasserbadwärme behandelt. Alle diese Versuche ergaben rein negative Resultate.

Die wesentlichen Ergebnisse der in Vorstehendem besprochenen Versuche sind kurz die folgenden.

Durch Schwefelwasserstoff ist reducirbar Benzolsulfonchlorid in Weingeist, anscheinend weit schwieriger in Aether, namentlich bei Ausschluss von Wasser, noch weniger, wenn überhaupt, in Methylalkohol, nicht für sich sowie in benzolischer oder in essigsaurer Lösung.

Reducirbar erwiesen sich in Aether bei Gegenwart von Wasser: p-Toluolsulfonchlorid, die Chloride der α- und β-Naphtalinsulfonsäure, der Benzolmetadisulfonsäure und der Meta-Monosulfonsäure des Sulfobenzids. In Weingeist lies sich reduciren das Chlorid der p-Brombenzolsulfonsäure sowie der Disulfonsäure des Sulfobenzids. In benzolischer Lösung war p-Toluolsulfonchlorid nicht reducirbar.

Benzoldisulfoxyd war reducirbar für sich, in wasserfreiem Methylalkohol, in Weingeist, nicht in Benzol.

Benzolsulfinsäureäther war reducirbar für sich.

Benzolsulfinsäure erleidet Reduction in Weingeist, wasserfreiem Methylalkohol, sowie in Wasser; β-Naphtalinsulfinsäure in wasserfreiem Methylalkohol sowie in Chloroform, schwer in Benzol.

Nicht reducirbar, unter keinen Bedingungen, zeigten sich Monosulfone, Aethylendiphenylsulfon, Paratoluolsulfonsäure und der Benzolsulfonsäureäther.

Hiernach darf man annehmen, dass alle diejenigen Sulfonverbindungen, die, wie Sulfonsäurechloride, Sulfinsäuren, Disulfoxyde, Sulfinsäureäther, durch nascenten Wasserstoff sich reduciren lassen, auch durch Schwefelwasserstoff mehr oder

weniger leicht Reduction erleiden, vorausgesetzt, dass man sie unter geeignete Bedingungen bringt, dass dagegen diejenigen Sulfonverbindungen, die sich nascentem Wasserstoff gegenüber indifferent verhalten, auch unter keinen Bedingungen durch Schwefelwasserstoff in Reductionsprodukte verwandelt werden, wie z. B. Sulfonsäuren, Sulfonsäureester und Sulfone. Aethylendiphenylsulfon wird allerdings durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reducirt; aber es ist anzunehmen, dass diesem Vorgange die Spaltung der Verbindung in Monophenylsulfonäthylalkohol und sulfinsaures Salz im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + C_6H_5SO_2Na$$

vorausgeht.[1]) Weshalb nun aber weiter z. B. Benzolsulfonchlorid unter gewissen Bedingungen Reduction erfährt, unter anderen nicht, das ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft überlassen bleiben muss. Wäre das Wasser, was ich anfangs annahm, „conditio sine qua non" der Reaction, wie bei den vor einiger Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft von mir erörterten Processen[2]), so könnte man z. B. nicht erklären, weshalb jenes Chlorid nicht gerade so gut in essigsaurer Lösung Reduction erfahren sollte, wie es erfährt in Weingeist. Aus welchem Grunde ist ferner die in Rede stehende Verbindung in Aether weit weniger leicht reducirbar, als in Weingeist, noch schwieriger, wenn überhaupt, in Methylalkohol? Sollten diejenigen Flüssigkeiten, innerhalb deren Reduction eintritt, das Sulfonchlorid dissociiren, oder sollte gar, auf welche Möglichkeit ich von befreundeter, sehr geschätzter Seite aufmerksam gemacht werde, sich die Verbindung unter Umständen nicht wie $C_6H_5\overset{VI}{S}O_2Cl$, sondern wie die tautomere Form $C_6H_5\overset{IV}{S}OOCl$ verhalten, wie ja auch bekanntlich Trichlormethylsulfonchlorid nach einigen Reactionen nichts anderes als $CCl_3.\overset{IV}{S}OOCl$ und keineswegs $CCl_3.\overset{VI}{S}O_2Cl$ darstellt?

[1]) Natronlauge spaltet sehr leicht jenes „verseifbare" Disulfon im Sinne der obigen Gleichung.

[2]) Vergl. R. Otto, Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart des Wassers, Ber. 26, 2050.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

18. Ueber Pyrazine;

zugleich eine Antwort auf die Bemerkungen von L. Wolff in den Berliner Berichten[1]);

von

C. Stoehr.

III. Abhandlung.

In meiner ersten Abhandlung: „*Ueber Pyrazine und Piperazine*“[2]) finden sich die Resultate niedergelegt, welche meine Untersuchungen über das Dimethylpyrazin (Ketin), das Dimethyläthylpyrazin, die zugehörigen Piperazine und eine Anzahl der bisher unbekannten Carbonsäuren des Pyrazins ergeben hatten. Auf Grund umfangreichen Materials wurde in kurzen Zügen eine allgemeine Charakteristik der betreffenden Körperklassen gegeben und nebenbei einige frühere Angaben anderer Autoren, darunter auch solche von L. Wolff richtig gestellt oder auf ihre Unmöglichkeit, resp. Unwahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht. Solche Berichtigungen sind bekanntlich niemals eine sonderlich erfreuliche, noch weit weniger eine dankbare Aufgabe. Sie haben denn auch L. Wolff veranlasst, meine Abhandlungen in den Berliner Berichten zu commentiren mit einer Reihe von „*Bemerkungen*“, in welchen der Mangel an exactem Versuchsmaterial sich ersetzt findet durch den Ton, in welchem diese Bemerkungen gehalten sind oder verschleiert wird durch eine Fülle von grundlosen Vorwürfen aller Art, mit denen Wolff meine Abhandlungen im Allgemeinen zu discreditiren sich bemüht. Entbehren diese Vorwürfe auch, wie gesagt, jeder thatsächlichen Grundlage, so scheinen sie gleichwohl geeignet, bei dem weniger Eingeweihten gewisse Erfolge zu erzielen, wie z. B. ein jüngst erschienenes Referat[3]) in den Pariser „*Bulletins*“ beweist, in welchem von einer „*certain nombre d'erreurs*“ die Rede ist, die sich angeblich in meine

[1]) Ber. 26, 1923.
[2]) Dies. Journ. [2] 47, 439.
[3]) Bull. 1894, 374.

Arbeit sollen eingeschlichen haben, obgleich in keinem einzigen Falle ein solcher Irrthum nachgewiesen ist. Es erscheint mir daher geboten, diesen Bemerkungen Wolff's entgegenzutreten, sie zu charakterisiren als das, was sie in Wirklichkeit sind, als unerwiesene Behauptungen und willkürliche Unterstellungen, als unrichtige Angaben und mit mangelhaftem Verständniss ausgeführte Versuche. Sie sollen im Folgenden näher beleuchtet, ihre völlige Haltlosigkeit zur Evidenz nachgewiesen werden. Auf nichtigerer Grundlage dürfte wohl selten eine wissenschaftliche Polemik vom Zaune gebrochen worden sein.

Zunächst möchte ich die Behauptung Wolff's zurückweisen, ich befinde mich in Unkenntniss der einschlägigen Literatur und habe *„frühere Versuche anderer Fachgenossen"* nicht gebührend berücksichtigt. Damit meint Wolff natürlich seine eigenen Arbeiten, welche er jetzt als die grundlegenden für die Chemie der Pyrazine ausgeben möchte, oder, wie er sich ausdrückt, als *„die ersten experimentellen Anhaltspunkte für die heute den Pyrazinen beigelegte Constitution."* [1])

Eine unvergleichliche Behauptung, wenn man sich die Thatsachen vergegenwärtigt.

Als meine erste Abhandlung vor nunmehr bald Jahresfrist erschien, lag Seitens Wolff nichts vor, als eine 6 Jahre früher (Febr. 1887) veröffentlichte Arbeit[2]), deren einziges positives Ergebniss die Beobachtung war, dass aus β-Brom-, resp. Hydroxylävulinsäure beim Behandeln mit Ammoniak das von Gutknecht[3]), sowie von Treadwell[4]) bereits dargestellte Tetramethylpyrazin (Dimethylketin) gebildet wird, welches Wolff bei der Oxydation *„verschiedene gut krystallisirte Säuren"* lieferte, darunter eine vierbasische in *„fast reinem Zustande"*. Was sonst diese Abhandlung Wolff's enthält, ist im Wesentlichen nur eine Wiederholung der Ansichten von Wleugel[5]), Oeconomides[6]) und W. Merz[7]) oder aber es sind auf falscher Voraussetzung basirte Trugschlüsse. Warum diese von Wolff beobachtete Bildungsweise des Tetramethylpyrazins für die Constitution der Pyrazine mehr beweisen soll, als jene von Gutknecht und von Treadwell gefundene, mehr beweisen

[1]) Ber. 26, 1830. [2]) Das. 20, 427. [3]) Das. 12, 2290.
[4]) Das. 14, 1469. [5]) Das. 15, 1050. [6]) Das. 19, 2524.
[7]) Das. 20, 267.

soll, als die Gesammtheit aller jener Arbeiten über die „*Ketine*“, wie sie aus dem Laboratorium Victor Meyer's hervorgegangen sind, das wird Niemand einzusehen vermögen. Haben doch auf Grund dieser Arbeiten Wleugel[1]), wie auch Oeconomides[2]) lange vor Wolff ihre ganz richtigen Ansichten über die Constitution der „*Ketine*“ formulirt. Was Wolff brachte, war nur eine Wiederholung dieser Ansichten, insofern etwas modificirt, als er die beiden Stickstoffatome der Pyrazine in directer Bindung annimmt. Diese Annahme allein ist Wolff's Zuthat — doch sie beruht auf der völlig falschen Voraussetzung, auf dem Irrthume Wolff's, dass Anilin auf β-Bromlävulinsäure ebenso einwirke, wie Ammoniak. Ohne die aus letzteren Agentien erhaltene Base irgend näher untersucht zu haben, hat Wolff mit Hilfe von Gleichungen die Formel eines Tetramethyldiphenyldihydropyrazins für sie entwickelt, während sie in Wirklichkeit gar keine tertiäre Base war, sondern eine secundäre Base, nicht einmal ein Pyrazinderivat überhaupt, sondern ein Dimethylindol.[3])

Wie kommt Wolff dazu, die Resultate dieser seiner Arbeit hinzustellen als die „*ersten experimentellen Anhaltspunkte für die heute den Pyrazinen beigelegte Constitution*“, ein Verdienst für sich in Anspruch zu nehmen, das andern Autoren zukommt? Und was gibt Wolff das Recht, mir ein gleiches Bestreben zu unterstellen, wie dies versucht wird, wenn er von meinen Abhandlungen sagt: „*man gewinnt den Eindruck, als ob jetzt erst die chemische Natur der Pyrazine aufgeklärt worden wäre*“. Keines dieser Mittel wird im Stande sein, den unmotivirten Ansprüchen Wolff's Geltung zu verschaffen. Meine Abhandlungen berichten übrigens ausschliesslich über eigene Versuche, und es dürfte einzig dastehen, dass dem Autor die Interpretation einer exact erwiesenen Summe von Thatsachen streitig gemacht wird.

Mögen zunächst diese Thatsachen weiter erörtert werden. In Fortführung meiner Untersuchungen über die Pyrazine und Piperazine habe ich nun die Stammsubstanz dieser Basen,

das Pyrazin, $C_4H_4N_2$,

sowohl aus seinem Hexahydroprodukt, dem Piperazin, wie aus

---

[1]) Ber. 15, 1050. [2]) Das. 19, 2524. [3]) Wolff, Das. 21, 123.

Dimethylpyrazin in grösseren Mengen dargestellt. Auf ersterem Wege hatte ich bereits früher die Base in geringer Quantität erhalten, doch keineswegs als einheitliches Produkt. Ich habe das auch in meiner ersten Abhandlung[1]) ausdrücklich betont, hervorgehoben, dass neben Pyrazin Homologe auftreten nach dem Ergebniss der Analysen, dass also die Siedepunktsangabe keine endgültige sein könne, sondern erst noch geprüft werden müsse mit hinreichendem Material. Nur einige Salze konnten in reinem Zustande damals gewonnen werden, so das normale Goldsalz, $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$, und das modificirte Goldsalz, $C_4H_4N_2.AuCl_3$, auch das Platinsalz, ein Quecksilbersalz und das Pikrat, die freie Base dagegen erst jetzt beim Arbeiten in grösserem Maassstabe.

Weit günstiger gestaltet sich die Gewinnung des Pyrazins auf dem zweiten, gleichfalls bereits früher angedeuteten Wege, seine Darstellung aus Dimethylpyrazin, besonders nachdem es mir gelungen ist, eine Methode zu finden, welche es gestattet, dieses Homologe rasch und mühelos (im Grossen) aus Glycerin und Ammoniaksalzen darzustellen. Da sein Hexahydroprodukt, das Dimethylpiperazin, wegen seines indifferenten Verhaltens gegenüber dem Organismus und der ausserordentlichen Löslichkeit seines harnsauren Salzes als ein ausgezeichnetes Mittel bei harnsaurer Diathese sich praktisch erwiesen hat[2]), so wurde das Verfahren durch die Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld unter Patentschutz gestellt, das weinsaure Dimethylpiperazin unter dem Namen Lycetol in den Handel gebracht. Je nach den Bedingungen, unter welchen die Oxydation dieses Dimethylpyrazins vorgenommen wird, können die beiden Methylgruppen in Carboxyle übergeführt werden oder auch nur eine derselben, oder aber es kann der Oxydationsprocess auch so geleitet werden, dass die Dicarbonsäure und die Methylpyrazinmonocarbonsäure gleichzeitig neben einander entstehen, vielleicht, bez. der Ausbeute das beste Verfahren. Die Trennung beider Säuren gestaltet sich höchst einfach, da die Dicarbonsäure in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 452.

[2]) Wittzack, Allgem. medic. Centr.-Zeit. Nr. 7, 1894.

Zur Abspaltung der Carboxyle aus der 2,5-Pyrazindicarbonsäure $C_4H_2(COOH)_2N_2$ hat sich Erhitzen mit Eisessig als die vortheilhafteste Methode erwiesen; die Reaction verläuft quantitativ. Aus 110 Grm. Dicarbonsäure wurden auf diesem Wege gegen 40 Grm. wasserfreies Pyrazin erhalten. Die essigsaure Lösung liefert durch Destillation mit Kali oder Natron die freie Basis. Aus dem wasserklaren Destillate scheidet sich das Pyrazin auf Zusatz von festem Aetzkali in Form eines Oeles ab, welches rasch, gewöhnlich schon nach wenigen Minuten zu farblosen, derben, blättrigen Krystallen erstarrt. Von den kaustischen Laugen trennt man diese Krystalle mittelst alkoholfreiem Aether, entwässert die ätherische Lösung durch Stangenkali, destillirt den Aether auf dem Wasserbade ab und hat im Rückstand das beim Abkühlen krystallinisch erstarrende, wasserfreie Pyrazin, welches glatt und ohne jegliche Zersetzung bei 120° siedet, dabei sofort in der Vorlage, resp. schon in der Kühlröhre zu blendend weissen, grossen Krystallblättern erstarrt. Der Schmelzpunkt dieser bei 120° siedenden Base wurde bei 47° beobachtet, Thermometer in der schmelzenden Substanz. Dahin sind die Angaben Wolff's zu berichtigen, welcher 115° als den Siedepunkt, 55° als den Schmelzpunkt angiebt für sein aus Amidoaldehyd nach einem den Ketinsynthesen nachgebildeten Verfahren gewonnenes Pyrazin. Meine von theoretischen Gesichtspunkten aus erhobenen Bedenken an diesen Angaben Wolff's, mein Zweifel daran, *„dass der Siedepunkt des reinen Pyrazins mit jenem des Pyridins zusammenfalle,“* hat sich demnach vollkommen gerechtfertigt erwiesen, zutreffender, wie man sieht, als die experimentellen Beobachtungen Wolff's.

Auch in sonstiger Hinsicht sind Wolff's Angaben über das Pyrazin zu berichtigen. Die Base soll *„besonders charakterisirt“* sein durch eine *„überraschend grosse Flüchtigkeit“*, die ätherische Lösung soll *„beim Verdunsten kaum einen Rückstand hinterlassen“*. Ich habe doch gerade mit Hülfe von Aether die Base isolirt, den Aether abdestillirt und die gesammte Base als Rückstand erhalten; mit den Aetherdämpfen gingen kaum nennenswerthe Spuren über. Das Pyrazin ist durchaus nicht flüchtiger als seine Homologen, als etwa das Pyridin. Die Flüchtigkeit tritt höchstens augenfälliger in die Erschei-

nung in Folge der grossen Krystallisationsfähigkeit der Base. Auch besitzt das Pyrazin genau den gleichen, specifischen, keineswegs unangenehmen, doch schwach narcotischen Geruch wie seine nächst höheren Homologen; beim Erhitzen im Reagensrohr dringen seine Dämpfe stechend in die Nase. Wolff vergleicht seinen Geruch dem Heliotrop.

Anschliessend hieran soll noch erwähnt werden, dass ich nunmehr auch das einzige, theoretisch mögliche

Methylpyrazin, $C_4H_3(CH_3)N_2$, dargestellt habe. Diese Base bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit all den specifischen Eigenschaften, wie sie bei den höheren Homologen geschildert wurden, geht bei 0° nicht in starren Zustand über, siedet constant und völlig unzersetzt zwischen 136°—137° und hat ein specifisches Gewicht = 1,0441 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

Somit ist die Reihe der Pyrazinbasen in ihren einfachsten Gliedern völlig bekannt und soll darüber demnächst ausführlichere Mittheilung erfolgen, desgleichen über das Methylpiperazin. Einige Constanten mögen in folgender kleinen Tabelle Zusammenstellung finden:

		Siedepunkt	Schmelzpunkt	Spec. Gew. bei 0°, bez. auf Wasser von 4°
Pyrazin	$C_4H_4N_2$	120°	+47°	?
Methylpyrazin . . .	$C_5H_6N_2$	136°—137°	flüssig	1,0441
Dimethylpyrazin . .	$C_6H_8N_2$	155°	+14°—15°	1,0079
Dimethyläthylpyrazin	$C_8H_{12}N_2$	178°—179°	flüssig	0,9852

Von den Salzen des Pyrazins wurde namentlich das Goldsalz früher schon beschrieben.[1]) Dieses Salz stellte Wolff[2]) zuerst dar aus einer dem Acetalamin entstammenden Base; seine Zusammensetzung drückte Wolff durch die Formel $C_4H_4N_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$ aus. Meine Versuche dagegen haben gezeigt, dass das Pyrazin trotz seiner zwei Atome Stickstoff in seinem Goldsalze nicht als zweisäurige, sondern als einsäurige Base fungirt, dass dem normalen

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 453 u. 48, 19.
[2]) Ber. 21, 1483.

Goldsalze die Formel $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$ zukommt, und dass dieses normale Salz leicht und schon beim Umkrystallisiren aus Wasser eine ähnliche Modification erleidet, wie die normalen Platinsalze, dass es unter Verlust seiner Salzsäure übergeht in das lichtgelbe Salz $C_4H_4N_2.AuCl_3$, ein Verhalten ganz ebenso, wie es auch beim Goldsalze des Dimethylpyrazins beobachtet worden war.

Inzwischen hat Wolff seinen früheren Irrthum insofern eingesehen, als er dem Pyrazingoldsalze jetzt nicht mehr jene unrichtige Formel $C_4H_4N_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$ [1]) beilegt, sondern die Formel $C_4H_4N_2.AuCl_3$, entsprechend also der Zusammensetzung des oben erwähnten Salzes, während ihm die Darstellung des normalen Salzes nicht gelungen ist. Seine frühere falsche Formel war offenbar dadurch entstanden, dass sie Wolff in Anbetracht der 2 Atome Stickstoff im Pyrazin für die wahrscheinlichste nahm und sich deshalb sogar verleiten liess zu der völlig willkürlichen Annahme von Krystallwasser, nur um Versuch und Theorie zur Harmonie zu bringen. Die Verantwortung für seine falsche Formel soll jedoch das Gold übernehmen, denn diese Formel — so behauptet jetzt Wolff [2]) — sei

> *„allein darauf zurückzuführen, dass die Goldbestimmung nicht in der gebräuchlichen Weise, durch Verbrennen der Substanz, ausgeführt werden könne, weil sich hierbei stets etwas Gold verflüchtige; am Tiegeldeckel sei stets ein Anflug von Gold zu bemerken. Regelmässig werden Werthe erhalten, welche um 0,5%—1% Gold zu niedrig ausfallen.“* u. s. w.

Also das Gold soll flüchtig sein, diese Flüchtigkeit indess beschränkt bleiben auf 0,5%—1% des Metalls! Als Beweis für diese seltsame Eigenschaft des Goldes dient Wolff auch der Anflug am Tiegeldeckel — eine Erscheinung, wie sie so ziemlich bei jeder Goldbestimmung eines organischen Goldsalzes sich beobachten lässt und verursacht wird durch Spuren des Salzes, welche irgend auf mechanischem Wege dahin gelangen und dort erst völlig verbrannt werden. Zur Zurückweisung einer derartigen Behauptung bedurfte es gar nicht erst der experimentellen Beweise, wie solche vorliegen in meinen Goldbestimmungen. Von diesen Analysen existirt für Wolff allerdings nur eine einzige und diese — so meint Wolff — *„kann nicht in Betracht kommen“*. Damit nicht zufrieden, wird diese Analyse noch in den Schein von Werthlosigkeit zu rücken versucht dadurch, dass Wolff die völlig falsche, völlig aus der

---

[1]) Diese falsche Formel habe ich in Zweifel gezogen, nicht die Formel $C_4H_4N_2.AuCl_3$, wie Wolff mir in seinen *„Bemerkungen“* unterstellt.

[2]) Ber. 26, 724 u. 1832.

Luft gegriffene Behauptung aufstellt[1]), dass von meinem Goldsalze *„nur 0,12 Grm. (bei 100° getrocknet) zur Verfügung gestanden habe“* und an diese willkürliche Unterstellung die Frage knüpft, *„ob ich mich auch davon überzeugt habe, dass mein Material rein war, und ob dasselbe nicht schon bei 100° eine geringe Zersetzung erlitten habe?“* Diese Art von Polemik, welche sich der Unterstellung und Verdächtigung bedient, muss ich zurückweisen. Uebrigens wirft diese Frage Wolff's ein bezeichnendes Licht auf seine analytische Arbeitsweise.

Zur Beurtheilung meiner Analysen[2]) dienen folgende Daten:

Die Analyse des normalen Pyrazingoldsalzes,

$$C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3,$$

wurde ausgeführt mit 0,1720 Grm. auf dem Wasserbade getrockneter Substanz, welche bei directem Glühen 0,0800 Grm. met. Gold hinterliessen, also 46,78 %, berechnet 46,88 % für $C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3$.

Zur Analyse des aus diesem normalen Salze dargestellten modificirten Salzes $C_4H_4N_2 . AuCl_3$ wurde ein während 3 Tagen über Schwefelsäure getrocknetes Präparat verwendet, von welchem 0,1202 Grm. in dem zur Goldbestimmung benutzten Tiegel bei 100° getrocknet wurden, wobei 0,0002 Grm., also so gut wie nichts, verloren wurde und bei directem Glühen 0,0614 Grm. met. Gold hinterblieben, also 51,17 %, berechnet 51,31 % Au für $C_4H_4N_2 . AuCl_3$.

Die von Wolff zur Erklärung seines Irrthums behauptete Flüchtigkeit des Goldes ist demnach eine Fiction, ohne jede thatsächliche Grundlage.

Das normale Platinsalz des Pyrazins,

$$C_4H_4N_2 . 2HCl . PtCl_4,$$

krystallisirt in glänzenden Prismen, ist jedoch nur in salzsaurer Lösung beständig. Mit Wasser zersetzt es sich schon in der Kälte, weit rascher noch beim Erhitzen unter Abgabe von Salzsäure. Ein ähnliches Verhalten wurde auch beobachtet beim Methylpyrazin, sowie früher schon beim Dimethylpyrazin und Dimethyläthylpyrazin. Es gehört also zu den charakteristischen Eigenschaften der Pyrazine, dieses Verhalten ihrer Platinsalze, beim Kochen in wässriger Lösung leicht Zersetzung zu erleiden unter Abscheidung schwer löslicher, chlorärmerer Salze, eine Erscheinung, wie sie ähnlich bei den Pyridinbasen bekanntlich von Anderson zuerst beobachtet wurde (Anderson'sche Reaction). So prägnant tritt diese Dissociation der Platinsalze bei den genannten Pyrazinen zu Tage, so leicht und rasch erfolgt die Abscheidung schwer löslicher Platinosalze, dass man sie geradezu als eine Reaction auf diese Basen bezeichnen kann. Es genügt, einen minimalen Theil einer dieser Basen mit Salzsäure zu neutralisiren und mit Platinchlorid in wässriger Lösung im Proberöhrchen bis zum Sieden zu er-

[1]) Ber. **26**, 1833.
[2]) Dies. Journ. [2] **47**, 453 u. **48**, 21.

hitzen, um meist schon nach wenigen Augenblicken die Abscheidung einer licht gefärbten, schwer löslichen Platinoverbindung entstehen zu sehen, während es bei den Basen der Pyridinreihe stunden-, ja tagelangen Kochens bedarf.

Auf Grund dieser meiner Beobachtungen habe ich auch versucht, die Erklärung zu geben für eine merkwürdige Angabe Wolff's, welche sich auf den ersten Blick als eine Unmöglichkeit präsentirt, für seine Angabe nämlich, dass das Platinsalz der Tetramethylpyrazins $(C_8H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, *„beim Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von freier Base zersetzt"*.[1]) Die Löslichkeit des Tetramethylpyrazins in Wasser, namentlich in heissem Wasser macht seine Abscheidung unter den erwähnten Umständen einfach unmöglich und vermuthete ich daher die Bildung eines Platinosalzes. Das nennt Wolff nun *„mit seinen Beobachtungen in Conflict kommen"*, räumt jedoch gleichzeitig ein, dass diese seine Angabe nicht richtig war, dass sich beim Kochen eine Abscheidung überhaupt nicht bildet; damit wird natürlich auch meine Erklärung für dieselbe hinfällig, weil überflüssig.

Dagegen beschreibt Wolff jetzt einen andern Versuch. Er hat das Platinsalz in wässriger Lösung der Destillation unterworfen und dabei Tetramethylpyrazin im Destillat auftreten sehen. Diese Thatsache erscheint Wolff als etwas Bemerkenswerthes, während sie doch eher selbstverständlich ist. Wer je mit ähnlichen Substanzen gearbeitet hat, konnte auch beobachten, wie leicht solche Dissociationen eintreten, namentlich beim Destilliren der flüchtige Bestandtheil in's Destillat gelangt. Ein wissenschaftliches Interesse an diesem Versuche ist also kaum ersichtlich. Um so gewichtiger erscheint er Wolff. Er zieht daraus den (mit durchschossenen Lettern hervorgehobenen) Schluss, dass das Tetramethylpyrazin ein schwer lösliches Platinosalz überhaupt nicht zu bilden vermöge und glaubt damit einen Standpunkt gefunden zu haben, von dem aus er meine allgemeine Charakteristik der Pyrazine abfällig beurtheilen, mir sogar Mangel an Vorsicht und Gewissenhaftigkeit vorwerfen zu dürfen glaubt. In Wirklichkeit jedoch offenbart dieser Versuch nur, wie wenig Verständniss Wolff dem Verhalten der vorliegenden Körperklassen entgegenzubringen vermag. Unter solchen Versuchsbedingungen erwartet doch Niemand die Entstehung einer Platinoverbindung. Auf diesem Wege wäre es ja für Wolff ein Leichtes, die Nichtexistenz sämmtlicher Platinosalze zu erweisen, wie sie seit Jahrzehnten dargestellt wurden. In allen Fällen dürfte die Base eher ins Destillat gelangen, als die Bildung des Platinosalzes sich vollzogen hat. Ob das Tetramethyl-

[1]) Ber. 20, 428.

pyrazin eine Platinoverbindung zu bilden vermag oder nicht, wird also erst noch unter vernünftigen Versuchsbedingungen zu ermitteln sein. Gegenüber dem Ansinnen Wolff's, dies an seiner Stelle auszuführen, muss ich mich einstweilen ablehnend verhalten.

Denn gesetzt auch, das Tetramethylpyrazin bilde wirklich eine Platinoverbindung nicht so leicht wie die andern Glieder dieser Reihe, was wäre damit erwiesen? Höchstens eine Bestätigung gegeben der altbekannten Erfahrung: keine Regel ohne Ausnahme. Auch das Aldehydcollidin lieferte Baeyer und Ador[1]) selbst bei zweitägigem Kochen kein Platinosalz, bei den meisten übrigen Basen der Pyridinreihe ist es noch gar nicht versucht worden, solche darzustellen. Gleichwohl gilt es als ein allgemeines Charakteristikum der Pyridinbasen, solche Platinosalze zu bilden, ohne dass aus dieser Annahme der Vorwurf mangelnder Gewissenhaftigkeit für Jemand construirt worden wäre. So schablonenhaft fasst eben Niemand die allgemeine Charakteristik einer Körperklasse auf, von ihr zu erwarten, dass sie den Eigenheiten eines jeden ihrer Angehörigen genau Rechnung trägt. In diesem Sinne wäre eine solche Charakteristik erst möglich, wenn sämmtliche Glieder einer Reihe bekannt wären. Da dies voraussichtlich niemals der Fall sein dürfte, so führt sich Wolff mit seinen Deductionen eigenhändig ad absurdum.

Der ganzen Fülle exacten Beweismaterials zur Begründung meiner allgemeinen Charakteristik der Pyrazine vermag also Wolff nichts weiter gegenüber zu stellen, als diesen einzigen, oberflächlichen Versuch, welchem jedes wissenschaftliche Interesse abgeht. Und selbst diese so haltlose Grundlage zur Anbringung seiner Vorwürfe kann Wolff nur gewinnen durch Verschweigen der Thatsache, dass ich die Charakterisirung der Pyrazinsalze einleitete mit den Worten: „*In allen untersuchten Salzen*“ etc. Wolff weiss das, denn er citirt sogar diese Stelle, trotzdem ignorirt er sie. Und da redet Wolff noch von Vorsicht und Gewissenhaftigkeit?

Weitere seiner „*Bemerkungen*“ sind ebenso unrichtig wie unüberlegt. Nach Vorstehendem kann ich sie füglich übergehen; sie betreffen mehr Nebensächliches oder sind persönlicher Natur.

Von anderen Salzen des Pyrazins wurde das Quecksilbersalz bereits früher erwähnt. Gleich den Quecksilbersalzen der übrigen von mir untersuchten Pyrazine zeichnet es sich aus durch seine ungemeine Schwerlöslichkeit auch in salzsäurehaltigem Wasser; die kleinsten Spuren der Base können durch Sublimat nachgewiesen werden.

[1]) Ann. Chem. 155, 303.

Das Pikrat, $C_4H_4N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in derben, glänzenden Prismen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 156°, zeigt also fast den nämlichen Schmelzpunkt wie das Pikrat des Dimethylpyrazins, welcher bei 157°—158° beobachet wurde; es wurde inzwischen auch von Gabriel[1]) dargestellt.

Das Jodmethylat, $C_4H_4N_2.CH_3J$, bildet sich beim Vermischen der Componenten während mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in heissem, absolutem Alkohol krystallisirt es beim Abkühlen rasch aus in grossen, glänzenden Blättern von gelbem Farbenton. In Aether, sowie in Benzol ist es unlöslich.

0,2251 Grm. gaben 0,2370 Grm. AgJ, entsprechend 0,1280 Grm. J.

	Gefunden:	Berechnet:
J	56,86	57,21 %.

Das Jodmethylat geht beim Schütteln mit Chlorsilber über in das Chlormethylat, welches eine Reihe schön krystallisirender Salze liefert. Ueber weitere Derivate verspare ich mir Ausführlicheres für die Zukunft.

Hier möchte ich mich nur noch in Kürze mit jenen Auslassungen Wolff's befassen, welche veranlasst sind durch meine Bedenken an der Richtigkeit seiner Siede- und Schmelzpunktsangaben für das Tetramethylpiperazin, bezüglich deren ich gesagt habe, *„dass sie nicht im Einklang stehen mit meinen Beobachtungen, nämlich, dass die Piperazine höher sieden, als die Pyrazine“*. Darauf weiss Wolff nichts Besseres zu sagen, als dass er die Antwort schuldig bleiben müsse, weil er meinen Theorien nicht mehr zu folgen vermag. Welcher Theorien bedarf es wohl, um Zweifel zu setzen in die Angaben Wolff's, dass das wasserfreie Tetramethylpiperazin bei 46° schmelze, das wasserhaltige dagegen weit höher, erst bei 84°? Das erscheint doch mehr als unwahrscheinlich und schon diese Schmelzpunktsangabe gilt mir, abgesehen von allen anderen Gründen, als ein Zeichen dafür, dass das bei 171° siedende, bei 46° schmelzende Produkt höchst wahrscheinlich nicht das wasserfreie Piperazin war. Jede weitere Discussion über diesen Gegenstand, zumal in der von Wolff angeschlagenen Tonart, will mir völlig zwecklos erscheinen. Hier entscheidet nicht das Wort, auch wenn es noch so scharf gewählt wird, auch nicht eine Wiederholung der Siedepunktsbestimmung, wie Wolff zu glauben scheint, ebenso wenig als seiner Aeusserung, dass *sämmtliche Verbindungen in analysenreinem Zustande zur Verfügung standen,“* irgend welche Beweiskraft innewohnt, namentlich dann nicht, wenn die analysirten Verbindungen nur Salze

[1]) Gabriel u. Pinkus, Ber. 26, 2207.

sind — hier entscheidet einzig und allein die Analyse selbst. So lange Wolff diesen exacten Beweis nicht zu geben im Stande ist, so lange er seine Substanzen nicht analysirt, nichts zu geben vermag, als den Trost: *„die Zukunft wird lehren, auf welcher Seite der Irrthum sich befindet“*, so lange bleiben auch alle Bedenken bestehen an seinen Angaben, erscheinen dieselben als unerwiesene Behauptungen, welche mit anderweitigen Erfahrungen nicht im Einklang stehen. Dass *„beobachtete“* Siedepunkte Wolff's auch unrichtig sein können, haben wir oben beim Pyrazin ja zur Genüge erfahren.

Wenn schliesslich Wolff es als sein gutes Recht beansprucht, für das Pyrazin diejenige Formel zu benutzen, welche ihm die wahrscheinlichste dünkt, so brauche ich nur darauf hinzuweisen, dass ich es als Geschmacksache [1]) bezeichnet habe, welcher Formel man den Vorzug geben will, um darzuthun, dass ich dieses sein Recht niemals geschmälert habe. Dagegen nur möchte ich Verwahrung einlegen, dass Wolff diese von ihm bevorzugte Formel als die bessere bezeichnet, um so mehr, als seine Beweise für dieselbe sich doch als recht bedenkliche Irrtümer herausgestellt haben.

Ist es endlich Wolff Ernst mit den Grundsätzen, wie er sie in seinen Bemerkungen entwickelt, will er wirklich *„Klärung des fraglichen Gebietes erzielen“* helfen und nicht *„lediglich Verwirrung hineintragen“*, wie dies ausschliesslich von seiner Seite bisher geschah, so möge er ein Verhalten, wie es im Vorstehenden zurückgewiesen werden musste, sich in Zukunft nicht zu Schulden kommen lassen; es können dann auch solch' unerquickliche polemische Erörterungen vermieden werden, wie sie Wolff's *„Bemerkungen“* leider zur Nothwendigkeit machten.

Kiel, März 1894.

Ueber die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe;

von

C. H. v. Hoessle.

(Mittheilnng aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

Unter Hinweis auf die von Saytzeff ausgeführten Oxydationen mit verdünnten, alkalischen Kaliumpermanganatlösungen veranlasste mich Hr. Prof. E. v. Meyer, die gleiche Einwirkung auf bromirte Abkömmlinge des Aethylens zu untersuchen.

Der Process verläuft nach der allgemeinen Reactionsgleichung:

$$R^1CBr = CHR^2 + O + H_2O = R^1CO{-}CH(OH).R^2 + HBr,$$

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 23.

führt also zur Bildung von Oxyaldehyden, resp. Oxyketonen. — Da die in diese Reihe gehörigen Verbindungen zumeist genügend studirt sind, so habe ich mich in den einzelnen Fällen mit der schwierigen Isolirung derselben nicht beschäftigt, sondern mich damit begnügt, ihre Entstehung durch charakteristische Reactionen nachzuweisen. Hierbei bot sich neben Fehling'scher und Tollens'scher Lösung vor allen Dingen essigsaures Phenylhydrazin als vortreffliches Reagens, da es in den nachher zu erwähnenden Fällen höchst charakteristische, gut krystallisirende und schwer lösliche Hydrazone, resp. Osazone zu bilden vermag.

1. Oxydation von Vinylbromid.
Bildung von Glycolaldehyd (Aethanolal).

$$CH_2 = CHBr + O + H_2O = CH_2(OH) . CHO + HBr.$$

Die Existenz des interessanten Glycolaldehyds wurde zuerst durch die Arbeiten von Emil Fischer und Karl Landsteiner[1]) mit Sicherheit nachgewiesen, nachdem schon früher Abeljanz[2]) und fast gleichzeitig Pinner[3]) mit wenig Erfolg die Gewinnung desselben angestrebt hatten. Veranlasst durch das Verhalten des Acroleïnbromids gegen Basen behandelten die beiden erstgenannten Autoren den Bromaldehyd mit Barythydrat und erhielten den Glycolaldehyd in wässriger Lösung. Seine Isolirung ist bis jetzt nicht gelungen.

Bei der oben angegebenen Reaction vollzieht sich die Bildung desselben wie folgt: Vinylbromid wird in wässriger Suspension mit einer sehr verdünnten Lösung von $KMnO_4$ allmählich versetzt. Es tritt augenblicklich Entfärbung ein. — Der Oxydationsprocess wird am besten so geleitet, dass Vinylbromid immer im Ueberschuss vorhanden ist. Die filtrirte Lösung reducirt Tollens'sche und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sehr stark. Zum Nachweis des Glycolaldehyds habe ich seine von E. Fischer beschriebene Ueberführung in das Glyoxalphenylosazon benutzt. Beim Zusatz einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin und etwas freier Essigsäure trat zunächst nur eine leichte Trübung ein, aber bei 40° hatte sich im Verlaufe von 24 Stunden eine reichliche Menge des Osazons in Form gelbbraun gefärbter Blättchen abgeschieden. Ein Vergleich der gereinigten Substanz mit Glyoxalphenylosazon, welches ich mir aus Glyoxallösung, die sofort das Osazon liefert, bereitet hatte, bestätigte die Identität beider Verbindungen. Schmelzp. 170°.

N-Bestimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
N	23,53	24,0 %.

[1]) Ber. 25, 2549. [2]) Ann. Chem. 164, 197. [3]) Ber. 5, 150.

2. Oxydation des β-Brompropylens. Bildung von Acetol.

$$CH_2 = CBrCH_3 + H_2O + O = CH_2 . (OH) - CO . CH_3 + HBr.$$

Die Darstellung des Acetols ist, wie bekannt, mit grossen Schwierigkeiten verbunden gewesen; ich erwähne die Arbeiten von L. Henry[1]), von A. Emmerling und Wagner[2]), von A. Combes[3]) und von Perkin.[4]) Die Gewinnung aus β-Brompropylen geschah völlig analog der des Glycolaldehyds aus Vinylbromid. Die Lösung des Produktes entsprach in ihrem Verhalten gegenüber Fehling'scher und Tollens'scher Lösung den Angaben, welche über die Acetollösung vorliegen. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin und etwas freier Essigsäure giebt die Lösung eine leichte Trübung, bei längerem Erhitzen auf 100° aber eine allmähliche Abscheidung eines gelben, flockigen Körpers, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 145° darstellt. Dieses Osazon ist identisch mit dem von Pechmann[5]) aus Acetol gewonnenen Methylglyoxalphenylosazon.

3. Oxydation des Brompseudobutylens. Bildung von Methylacetylcarbinol (Dimethylketol).

$$CH_3 . CBr = CHCH_3 + O + H_2O = CH_3 . CO . CH(OH) . CH_3 + HBr.$$

Die Darstellung des Dimethylketols ist zuerst von Pechmann und Dahl[6]) durch Reduction von Diacetyl ausgeführt worden. — Auch wurden von ihnen die entsprechenden Hydrazone und Osazone untersucht.

Die Oxydation von Brompseudobutylen mit $KMnO_4$ geht nicht ganz so energisch von statten, als dies in beiden vorhergehenden Fällen beobachtet wurde. Nach Vollendung des Processes zeigt die Lösung die Reactionen des Diacetyls. — Ich versetzte dieselbe mit essigsaurem Phenylhydrazin und freier Essigsäure, wodurch eine schwache Trübung entstand, herrührend von der Bildung des Hydrazons:

$$C_6H_5 . NH—N = C(CH_3) . CH . (OH) . CH_3.$$

Beim Erhitzen auf etwa 70° trat nach etwa 1 Stunde die charakteristische Osazonbildung ein, welche noch ca. 10 Stunden anhielt. Der umkrystallisirte gelbe Körper zeigte vollkommen die Eigenschaften des bekannten, von Pechmann beschriebenen Diacetylosazons. Schmelzp. 242°.

N-Bestimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
N	21,05	21,5 %.

[1]) Ber. 5, 965. [2]) Ann. Chem. 204, 40.
[3]) Compt. rend. 111, 421. [4]) Journ. chem. Soc. 59, 791.
[5]) Ber. 20, 2543. [6]) Das. 23, 2421.

4. Versuche mit Isocrotylbromid.

Das aus dem Isobutylenbromid erhaltene Isocrotylbromid zeigt gegen Permanganat ein analoges Verhalten.

$$(CH_3)_2 . C{=}CHBr + O + H_2O = (CH_3)_2 . C(OH) - CHO + HBr.$$

Die Lösung des erhaltenen Produkts giebt die Reactionen des α-Oxybutyraldehyds mit Fehling'scher und Tollens'scher Lösung; doch war es mir nicht möglich, mit Phenylhydrazin das Hydrazon in reinem Zustande zu erhalten.

5. Oxydation des Bromstyrols.

$$C_6H_5 . CH{=}CHBr + O + H_2O = C_6H_5 . CH(OH) - CHO + HBr.$$

Die Einwirkung verdünnter alkalischer Permanganatlösungen auf bromirte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe verläuft viel langsamer, als bei Anwendung aliphatischer Verbindungen. — Ich versetzte 4 Grm. β-Bromstyrol mit einer Lösung von 2 Grm. $KMnO_4$ nach und nach unter häufigem Umschütteln. — Erst nach ca. 2 Stunden war der Oxydationsprocess vollendet. Ein Theil der filtrirten Lösung wurde in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, der Rest längere Zeit mit demselben Reagens zum Kochen erhitzt. In der Kälte tritt sehr bald Trübung und Abscheidung des Hydrazons:

$$C_6H_5 . CH(OH) - CH{=}N - NHC_6H_5$$

ein, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzp. 142° zeigt. — Für eine genauere Untersuchung erschien mir das zugehörige Osazon geeigneter. — Erhitzt man nämlich das Hydrazon mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zum Kochen, so tritt zunächst klare Lösung ein, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des unlöslichen, sehr charakteristischen Osazons, welches sich als identisch erweist mit dem von Laubmann[1]) aus dem Benzoylcarbinol gewonnenen. — Schmelzp. des Osazons 152°.

N-Bestimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,83	17,79 %.

6. Versuche mit Bromstilben: $C_6H_5C . Br{=}CHC_6H_5$.

Diese auf Gewinnung von Benzoïn abzielenden Versuche blieben erfolglos. War schon durch den Eintritt eines aromatischen Restes in das Vinylbromid die Reaction ausserordentlich verzögert, so zeigte sich hier, dass die zweite Phenylgruppe jede Einwirkung hartnäckig verhindert; denn selbst bei längerem Kochen mit Kaliumpermanganatlösung wurde Bromstilben nicht angegriffen.

7. Versuche mit Monobromphenanthren ergaben ebenfalls keine Einwirkung der Permanganatlösung.

[1]) Ann. Chem. 243, 247.

Zur Nomenclatur der organischen Chemie;

von

E. Seelig.

In meinem Werk „*Organische Reactionen und Reagentien*“ habe ich mir einige Aenderungen der Nomenclatur erlaubt, welche ich nicht verfehlen möchte, öffentlich zu vertreten.

Einer der gravirendsten Punkte dürfte die für Pyridin, Chinolin etc. in Anwendung gebrachte Unterscheidungsweise „Ortho-, Meta-, Para-“ der Substituenten im Sinne der Benzolreihe sein, wobei Stickstoff an Stelle eines erstvorhandenen Substituenten zum Ausgangspunkt genommen, Pyridin also den Monoderivaten des Benzols an die Seite gestellt wird.

Schon vor der späteren Lellmann'schen Unterscheidungsweise war übrigens diese von mir nur acceptirte Art und Weise der Unterscheidung in Gebrauch.

Die Lellmann'sche Unterscheidungsweise für Chinolinsubstituenten, nämlich α, β, γ für den Pyridinring, Ortho-, Meta-, Para-, Ana- für den Benzolring, ist ausschliesslich dem Bedürfniss der Skraup'schen Synthese entsprungen. Die Bezeichnung Ana ist vollständig neu.

α, β, γ sind die für Seitenketten üblichen Bezeichnungsweisen, können also, wo Seitenketten in Betracht kommen, nur zu Missverständnissen Anlass geben. Ortho, Meta, Para beziehen sich auf den im Pyridinring befindlichen Stickstoff, sind in dem Sinne also ebenfalls neue Bezeichnungen.

Also nur weil es sich den damals gerade mit Vorliebe kultivirten Skraup'schen Synthesen anpasste, ist eine Bezeichnungsweise aufgekommen, welche zu ihrem richtigen Verständniss immer die durchaus nicht so ganz einfache Vergegenwärtigung der Skraup'schen Synthese voraussetzt, welche ferner aus nicht weniger als 3 verschiedenen und in der Art und Weise ihrer Anwendung ohne jegliche Analogie, ohne jede Fühlung mit schon Vorhandenem, dastehenden Bezeichnungsweisen besteht.

Nicht genug aber, dass diese ausschliesslich nur einer vereinzelten Chinolinsynthese entsprungene Bezeichnungsweise für Chinolin üblich wurde, ist sie dann auch auf andere Ringe ausgedehnt worden.

Mit Beibehaltung dieser Bezeichnungsweise war eine einigermassen einheitliche, thunlichst einfache und leicht verständliche und in ihrer Ableitung wie Ausdehnung gleich berechtigte Bezeichnungsweise für ringförmige Verbindungen so gut wie ausgeschlossen.

Trotzdem ich mich der Ueberzeugung nicht verschliessen

konnte, dass gerade auf dem Gebiete der Nomenclatur Neuerungen, auch wenn sie noch so scharfsinnig ausgedacht sind, immer höchst problematischen Werth haben, und dass es bei der heutigen Complication der Verhältnisse doppelt fatal erscheinen mag, das nun einmal Vorhandene in Frage zu stellen und durch Neues, das schon durch seine Neuheit erschwerend und verwirrend wirken muss, zu ersetzen, trotzdem glaubte ich in vorstehendem Fall hiervon abweichen zu dürfen, ja zu müssen.

Weniger von Belang dürfte in meinem Werk die Anwendung des Ausdrucks Phenylrest und Pyridinrest für die beiden Ringe des Chinolins sein. In dem Fall hätte ich ja allerdings besser die alten Bezeichnungen beibehalten, stand aber während der Reinschrift noch zu sehr unter dem Eindruck der Arbeiten Bamberger's, nach denen der Benzolring gar nicht mehr Benzolcharakter besitzt.

Dass ich dann für Carbonsäureäther, auch da, wo sich die Bezeichnung auf das Alkoholradical bezieht, durchweg den Ausdruck Ester gebraucht habe, entspringt der Anschauung, dass dadurch allein die manchmal ziemlich auffälligen Missverständnisse, zu denen der Ausdruck Aether in solchem Falle Anlass geben kann, ausgeschlossen werden können.

Statt Tetrazo- und Disdiazo- habe ich auch durchweg Bidiazo- in Anwendung gebracht, wofür es am Ende kaum einer Rechtfertigung bedarf.

Einige Eigenmächtigkeit ist bei der Abfassung eines grösseren Werkes, wenn dasselbe einigermassen einheitlich erscheinen soll, ja kaum zu vermeiden. Jedenfalls aber haben sich in vorstehendem Falle solche Eigenmächtigkeiten unter dem Gesammteindruck — und ein solcher ist überhaupt nur im Augenblick der Reinschrift innerhalb verhältnissmässig kurzer Zeit gegeben — vollzogen, und Hand in Hand mit Vorstehendem glaube ich mich immerhin frei von dem etwaigen Vorwurf fühlen zu dürfen, als ob ich einer Nomenclaturwuth[1]) hätte die Zügel schiessen lassen.

---

[1]) Meines Erachtens nach ist die Nomenclatur überhaupt nicht allenfalls nur ein dekorativer Bestandtheil der Wissenschaft, der das dringende Bedürfniss hat, von Zeit zu Zeit gewaschen, geflickt oder frisch gefärbt zu werden, sondern, soweit sie sich einigermassen bewährt hat — selbst wo sie nicht so ganz correct erscheinen sollte — ein integrirender Bestandtheil der Wissenschaft, an dem, um das Verständniss für weitere Kreise nicht zu gefährden, nicht so ohne Weiteres gerüttelt werden sollte.

Wenn heutzutage erfinderische Leute sogar ganz neue Nomenclatursysteme ausfindig machen, so dürften sich später ja sicher noch findigere Leute finden und wenn dann so fortlaborirt würde, so hätte die Chemie grosse Aussicht, bald nur noch eine abstracte, nur dem Verständniss des wissenschaftlichen Chemikers zugängliche, aber ausser aller Fühlung mit weiteren Kreisen befindliche Wissenschaft zu sein.

Untersuchung des Suberons;

von

W. Markownikoff.[1])

Im Jahre 1880 habe ich zusammen mit Hrn. Krestownikoff die Tetrylendicarbonsäure, $C_6H_8O_4$, beschrieben, die wir als ein Derivat des gesättigten Kohlenwasserstoffes C_4H_8 mit geschlossenem Ringe betrachten.[2]) Damals war die Ansicht sehr verbreitet, dass die Existenz einer Ringgruppirung nur für Moleküle mit 6 Atomen Kohlenstoff möglich sei. An und für sich hatte diese Ansicht keine experimentellen Beweise, und ihre einzige Grundlage bestand darin, dass alle damals bekannten Substanzen, für welche die geschlossene Kohlenstoffkette angenommen war, auf irgend eine Weise im Zusammenhange mit Benzol standen. Die Tetrylendicarbonsäure, welche alle Eigenschaften einer gesättigten Verbindung besass, erwies sich als erste Substanz, welche mit der herrschenden Ansicht im Widerspruche stand. Einige Jahre später erschienen die Synthesen von Perkin jun., von Gustavson und Demjanoff, welche einerseits das Vorhandensein der Ringe mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen bestätigten, andererseits auf die Möglichkeit der Existenz von fünfgliedrigen Kohlenstoffringen hinwiesen. Nun musste entschieden werden, ob eine Ringgruppirung mit 7 Kohlenstoffatomen möglich sei. Das war es, was uns veranlasste, die vorliegende Untersuchung vorzunehmen, da die Annahme eines siebengliedrigen Ringes für das Suberon uns als sehr wahrscheinlich erschien.

Es galt vorerst, einige practische Schwierigkeiten zu beseitigen, welche hauptsächlich im hohen Preise des Ausgangsmaterials (der Korksäure) und der geringen Ausbeute des Suberons bestanden.

Geschichtliches. Im Jahre 1836 war Suberon von Boussingault[3]) durch trockene Destillation der Suberinsäure mit Kalk in Gestalt einer stark riechenden Flüssigkeit

---

[1]) Aus der russischen Sprache vom Verfasser übersetzt. Journ. russ. chem. Gesellsch. 1893, 364 u. 574.

[2]) Ann. Chem. 208, 333. [3]) Das. 19, 308.

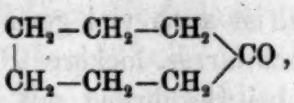
erhalten worden, die bei 176° siedete und bei —12° nicht erstarrte. Durch Oxydation dieses Produktes mittelst Salpetersäure glaubte Boussingault wieder die Suberinsäure erhalten zu haben. Diese irrthümliche Beobachtung veranlasste ihn, für die neue Verbindung die unrichtige Formel $C_8H_{14}O$ anzunehmen (obwohl die Resultate der Analysen der Formel $C_7H_{12}O$ näher standen), und die Benennung Suberylwasserstoff vorzuschlagen wegen seiner vermuthlichen Analogie mit dem Benzaldehyd, welcher kurz zuvor von Liebig und Wöhler Benzoylwasserstoff genannt worden war. Fünf Jahre später nahm Tilley[1]) für die Substanz von Boussingault dieselbe Formel an, wies aber darauf hin, dass bei der Oxydation ausser der Korksäure noch eine andere in bedeutendem Quantum erhalten wurde. Weit später wurde durch folgende Gleichung: $C_8H_{14}O_4 = C_7H_{12}O + CO_2 + H_2O$ eine richtige Erklärung dieser Reaction von Gerhardt[2]) gegeben, der auch die Benennung „Suberon“ zum ersten Male gebrauchte, augenscheinlich um die Analogie dieser Substanz mit den Ketonen hervorzuheben.

In solcher Lage ruhten unsere Kenntnisse über Suberon während fast 40 Jahren bis zur Arbeit von Spiegel. Während dieser Periode erschienen nur zwei kleine Notizen von Dale und Schorlemmer[3]), welche die von Gerhardt gegebene Formel bestätigten und gleichzeitig bewiesen, dass bei der Oxydation mit Salpetersäure das Suberon nicht in Korksäure, sondern in α-Pimelinsäure übergehe. Im Jahre 1881 theilten Dale und Schorlemmer die interessanten Resultate von Spiegel's Arbeit[4]) mit, die erstens unzweifelhaft den Ketoncharakter dieser Substanz bestätigte, zweitens die geschlossene Ringgruppirung bewies. Durch Einwirkung von Blausäure in statu nascendi auf Suberon erhielt Spiegel ein flüssiges Cyanhydrin und daraus eine krystallinische Oxysuberonsäure $C_7H_{12}OH.COOH$, welche beim Erhitzen mit Salzsäure eine flüssige Chlorsuberonsäure $C_7H_{12}ClCOOH$ giebt, die ihrerseits mit Alkalien in die ungesättigte Suberon-

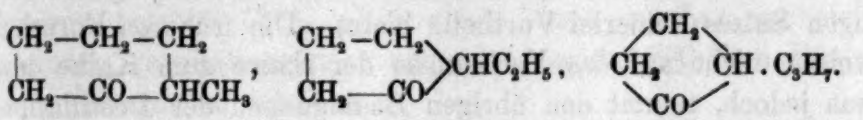
[1]) Ann. Chem. 39, 167.
[2]) Traité de chim. org. 2, 731.
[3]) Ber. 7, 806.
[4]) Ann. Chem. 211, 117

carbonsäure $C_7H_{11}COOH$ übergeht. Die letztere giebt mit Brom ein krystallinisches Produkt und mit Natriumamalgam — vermuthlich — $C_7H_{13}COOH$, die Suberoncarbonsäure, die den fetten Säuren sehr ähnelt, jedoch nicht näher erforscht wurde. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt sie eine krystallinische, zweibasische Säure, deren Schmelzpunkt etwa 100° ist. Ihre Zusammensetzung war nicht bestimmt.

Die Structur aller dieser Verbindungen wird mit Hülfe des Suberons bestimmt. Dale und Schorlemmer waren der Meinung, dass, falls die Suberinsäure eine normale Structur besässe, die Formel des Suberons folgende sei:



sollte aber in der Korksäure die Carboxylgruppe sich in secundärer Stellung befinden, so wären folgende drei Formeln möglich:



Anfangs hatten sie die erste Formel angenommen[1]), später jedoch meinten sie zwar, durch alle vier Formeln den Uebergang in die normale Pimelinsäure gleich leicht zu erklären; die erste „scheint aber nicht wahrscheinlich, weil neuere Erfahrungen dafür sprechen, dass sich nicht mehr als sechs Kohlenstoffatome ringförmig verketten".[2])

Die Bereitung von Suberon. Die Korksäure, welche mir als Ausgangsmaterial diente, wurde erst von mir bereitet, später von verschiedenen Fabriken bezogen und nur vollständig gereinigt zur Arbeit benutzt. Im Ganzen wurden ca. 2 Kilogrm. Säure verbraucht. Da bei der Reaction mit Kalk viele Nebenprodukte erhalten werden, so war es von grosser Wichtigkeit, wegen des hohen Preises des Ausgangsmaterials[3]) eine mög-

[1]) Ber. 7, 808.

[2]) Ann. Chem. 211, 118.

[3]) Die reine Korksäure kostet jetzt 100 Grm. 30 Mark, am Anfange unserer Arbeit aber kostete sie 50 Mark, so dass 1 Grm. Suberon auf ca. 5 Mark kam.

lichst gute Ausbeute des Suberons zu gewinnen. Zuerst wurde eine Probe mit dem Bleisalze der Korksäure gemacht in der Hoffnung, dass die trockne Destillation desselben viel glatter vor sich gehen würde. Aber diese Erwartung wurde getäuscht. Das durch doppelte Zersetzung mit einem Ueberschusse von Bleizucker gewonnene und bei 120° getrocknete Bleisalz wurde der trocknen Destillation unterworfen. Zwar erhält man alsdann das rohe Produkt reiner, da es weniger hochsiedende Substanzen enthält, doch ist die Ausbeute eine geringere (mit Wasser 8%) und der Gehalt an Suberon ist darin ungefähr nur 2%—3%. Die Entwickelung von Gasen, besonders der von Brom absorbirten, ist auch viel geringer. In der Retorte bleibt ein vollständig schwarzes, lockeres Pulver zurück, welches im heissen Zustande bei Berührung mit Luft entflammt und zu Bleioxyd verglimmt. — Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes haben wir gefunden, dass die Anwendung des fertigen Salzes keinerlei Vortheile bietet. Die früheren Forscher weisen nicht auf das Verhältniss der Säure zum Kalke hin, was jedoch, sammt den übrigen Bedingungen der Destillation, von grossem Einfluss auf die Resultate ist. Nach mehrfachen Versuchen haben wir uns für folgende Methode entschieden. Auf 100 Grm. reiner Säure kommen 75 Grm. trocknen, frisch gelöschten Kalkes in Pulverform. Die beiden Substanzen werden sorgfältig im Mörser gemischt und mit ein wenig Wasser angefeuchtet. Die anfänglich dicke Masse wird beim Umrühren allmählich dünner in Folge des bei der Reaction erfolgten Ausscheidens von Wasser. Die Menge des Kalkes, mit Berücksichtigung der in demselben enthaltenne Feuchtigkeit, ist ungefähr $^1/_2$ Thl. $Ca(OH)_2$ auf 1 Thl. $C_8H_{14}O_4Ca$. Die Destillation wurde mit geringen Portionen in ca. 125 Ccm. haltenden Retorten aus schwer schmelzbarem Glase vorgenommen. Der untere Theil der Retorte wurde bis zur Hälfte mit Caolin bestrichen und nicht mehr als bis zu $^2/_3$ angefüllt. An dem Halse schloss sich ein Spiralkühler an. Aus dem wohl abgekühlten Recipienten wurden die Gase gewöhnlich durch Brom geleitet. Nach dem Beginn der Destillation wird das Erhitzen allmählich gesteigert und schliesslich ohne Netz auf offnem Feuer fortgesetzt. Die Schnelligkeit der Destillation muss eine mässige sein: eine oder anderthalb Stunden

für jede Portion. Die Produkte der Destillation bestehen aus einer braunen Flüssigkeit, Wasser und Gasen, die theilweise von Brom absorbirt werden; der in der Retorte gebliebene Rückstand ist stark verkohlt. Die Ausbeute des bei der Destillation gewonnenen ölartigen Produktes schwankt, nach dem Waschen mit Alkali und dem Trocknen, zwischen 40% bis 43% der verwendeten Säure. Sein specifisches Gewicht beträgt = 0,985 bei $\frac{20^0}{20^0}$.

Auf folgende Weise vertheilen sich die verschiedenen Destillate nach mehrfacher Dephlegmation des durch die Destillation von 1155 Grm. Korksäure gewonnenen Produktes: bis 130°: 2,4%; 130°—172°: 2,7%; 172°—176,5°: 2,6%; 176,5°—177,5°: 17,5%; 179,5°—191°: 0,7%; 191°—250°: 1,0%; den Rest, ungefähr 42%, bilden die über 250° siedenden Produkte nebst dem Verluste. Die Ausbeute an reinem Suberon beträgt 17%. Bei einer etwas rascher vor sich gehenden Destillation ist es uns gelungen, aus 800 Grm. Säure 18% Suberon zu erhalten.

In der Absicht, die Ausbeute durch erhöhte Wärmeleitung der Mischung zu vermehren, wurde der letzteren eine beträchtliche Menge Kupferspäne beigefügt. Dabei wurden 37% Destillat von demselben specifischen Gewicht und 14% Suberon erhalten.

Das auf diese Weise erhaltene Suberon ist eine hellgelbe Flüssigkeit von einem nicht ganz reinem Mentholgeruch. Es siedet bei 178°—179° (Thermometer im Dampf, B = 750 Mm.). Sein spec. Gew. = 0,949 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Dale und Schorlemmer geben den Siedepunkt zwischen 179°—181° an. Es löst sich leicht in verschiedenen Lösungsmitteln, aber im Wasser ist es fast unlöslich; es zieht aber Feuchtigkeit an.

Die Analyse ergab folgendes: 0,293 Grm. der Substanz gaben 0,8058 Grm. CO_2 und 0,2879 Grm. H_2O, entsprechend 75,00% C und 10,90% H. Die Formel $C_7H_{12}O$ verlangt 75,00% C und 10,71% H.

Ungeachtet der sorgfältigsten Fractionirung enthält das Suberon immer einige Beimischungen von alkoholischer Natur; es soll nicht mit Chlorcalcium getrocknet werden, sondern mit geschmolzener Pottasche. Die Beimischungen aber sind darin

in solch geringem Quantum vorhanden, dass sie weder auf seine Zusammensetzung, noch auf den Siedepunkt, sondern nur auf Farbe und Geruch von Einfluss sind. Das vollständig reine Suberon erhielten wir aus reinem, krystallinischem Suberoxim durch Kochen desselben mit schwacher Schwefelsäure und Abdestilliren mit Wasserdampf. Dieses Präparat war farblos und hatte einen reinen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch ohne jegliche Beimischung. Es siedete (B = 742 Mm.) bei 178,5°. Sein spec. Gew. = 0,9685 bei $\frac{0°}{0°}$. Mit der Zeit wird seine Farbe gelblich.

Reines Suberon wird sofort durch Bromdämpfe gefärbt; ein nur durch sorgfältige Fractionirung gereinigtes Präparat addirt ein kleines Quantum Brom, das bei unreinen Präparaten verhältnissmässig grösser ist. Dadurch erklärt sich wahrscheinlich die Annahme Ladenburg's, welcher ein Suberon-Bromid gefunden zu haben glaubte und bei dessen Destillation mit Alkali wiederum Suberon erhielt.[1]) Suberon verbindet sich leicht mit saurem schwefligsauren Natron zu einem krystallinischen Körper, der sehr schwer im Ueberschusse des in Reaction genommenen Salzes löslich ist; beim Erhitzen lösen sich darin die Krystalle reichlicher und scheiden sich beim Erkalten der Lösung in Gestalt von kleinen Nadeln aus.

Suberon reagirt leicht, sogar beim Abkühlen, mit Phosphorpentachlorid. Um die Reaction zu mässigen, wurde Phosphorchlorid dem Suberon zugesetzt, welches mit einem gleichen Volum Phosphoroxychlorid verdünnt war. Das nach der Zersetzung durch Eis erhaltene schwere Oel hatte nach Filtriren und Trocknen über Chlorcalcium nur 31,10% Cl-Gehalt, während der Formel $C_7H_{12}Cl_2$ 42,5% Cl entsprechen. Die Reaction wurde mit 10 Grm. Suberon, welches mit einem Ueberschuss von PCl_5 24 Stunden lang stehengelassen wurde, wiederholt. Dann wurde diese Mischung allmählich auf Eis gegossen und das Produkt mit Wasserdampf überdestillirt. Das getrocknete Oel enthält 29,28% Cl, was der Formel $C_7H_{11}Cl$, welche 27,2% Cl verlangt, ziemlich nahe kommt.

---

[1]) Ber. 14, 2406.

Das Produkt ist aber viel unreiner, als man dies nach der Analyse glauben sollte. Bei seiner Dephlegmirung ging nur die Hälfte zwischen 170°—185°, unter theilweiser Zersetzung, über, dann stieg die Temperatur bis auf 205°. Das Destillat 195°—205° enthielt 36,38% Cl. Bei neuer Fractionirung des niedrig siedenden Theiles erhält man das Chlorid $C_7H_{11}Cl$ mit einer kleinen Beimischung von einem Kohlenwasserstoffe. Dieses Chlorid siedete bei ungefähr 171° und enthielt 25,08% Cl. Bei 100° verändert es sich schwer durch alkoholische Lösung von Alkali, doch erhält man bei 200° ein Produkt, welches kein Chlor mehr enthält und sich leicht an der Luft oxydirt. Wir berichten diese vorläufigen Resultate nur des grossen Interesses wegen, welches der zu erwartende Kohlenwasserstoff C_7H_{10} haben muss.

Suberylalkohol. Dale und Schorlemmer erwähnen kurz, dass Suberon nicht zu dem entsprechenden Alkohol reducirt werden kann. Uns ist es leicht gelungen, diesen Alkohol nach der Methode von Wischnegradsky zu erhalten. Zu 10 Thlen. Suberon, in 40 Thlen. wasserfreiem Spiritus gelöst, wurden allmählich bei Siedetemperatur 20 Thle. Natrium gesetzt. Gegen Ende der Reaction bildet sich ein krystallinisches Alkoholat und man setzt allmählich Spiritus zu, bis sich das Natrium vollständig auflöst. Darauf wurde der Alkohol auf einem Oelbade bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt und der Rest mit Wasser versetzt, wobei sich das ölartige Produkt ausschied. Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mittelst Aether ausgezogen. Der Auszug sammt dem Oele wurde mit angesäuertem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche destillirt. Nach dem Entfernen des Aethers ging der Haupttheil bis 190° und wenig bei 190°—210° über. Beim nachfolgenden Dephlegmiren ging die Hauptfraction bei 183°—186° über, alle übrigen waren unbedeutend.

Der Suberylalkohol siedet unter dem Drucke von 765 Mm. bei 184°—185° (corr). Er ist eine ölige Flüssigkeit von 0,9595 $\left(\frac{15°}{15°}\right)$ spec. Gew., welche im Wasser fast unlöslich ist, sich jedoch leicht im Alkohol löst. Sein Geruch ist von dem

des Suberons ganz verschieden, sehr charakteristisch und erinnert an den Geruch von Pilzen und Schimmel, sein Geschmack ist bitter und brennend.

0,3385 Grm. gaben 0,9106 Grm. CO_2 und 0,3816 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	73,36	73,68 %
H	12,55	12,28 „ .

Um den Zusammenlaut mit Acetyl, Succinyl und anderen derartigen Namen von Säureradicalen zu vermeiden, halte ich es für zweckmässig, diesen Körper Suberyl-Alkohol zu benennen, statt ihm, wie ich es in einer kurzen Mittheilung gethan habe, den Namen Suberonylalkohol zu geben; man kann ihn wegen seiner unzweifelhaften Analogie mit Menthol und Borneol auch Suberol nennen. Die Ausbeute an Alkohol ist nicht befriedigend und erreicht kaum 50% des reducirten Suberons.

Bei Vermischung mit einer genügenden Menge rauchender Salzsäure wird das Suberol gelöst. Beim Erwärmen trübt sich das Gemisch unter Ausscheidung von Chlorid. Zu seiner Bereitung löst man 5 Grm. reinen Alkohols unter Abkühlen mit einem gleichen Volumen Phosphoroxychlorid; dabei entsteht eine starke Wärmeentwicklung. Sodann werden 9 Grm. PCl_5 hinzugefügt und die Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Das durch Zersetzen der Mischung mit Eis erhaltene Oel zersetzte sich theilweise bei der Destillation unter Salzsäureausscheidung. Ausserdem enthielt das Produkt noch Ester der Phosphorsäure, so dass es nur nach wiederholtem Dephlegmiren gelang, Suberylchlorid, $C_7H_{13}Cl$, vom Siedep. 173°—175° (B = 746 Mm., Thermometer im Dampf) zu bekommen. Obwohl die beiden ausgeführten Analysen ergaben, dass die vorliegende Substanz mehr als 1% Cl weniger enthält (25,67% und 25,39% statt 26,90%) und auf die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs C_7H_{12} deuteten, welcher infolge der Zersetzung von Chlorid entstanden war, so führen wir doch sein spec. Gew. an, welches sich als ein sehr hohes erwies: $D\frac{0°}{0°}=1{,}0133$; $D\frac{20°}{0°}=0{,}9957$, während das spec. Gew. von Heptanaphtylchlorid nur $D\frac{0°}{0°}=0{,}9769$, $D\frac{20°}{0°}=0{,}9589$ ist. Suberylchlo-

rid ist bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Wasser und dem Geruche nach den Naphtenchloriden ähnlich.

Diese Methode der Bereitung erwies sich als nicht befriedigend, da sich zu derselben Zeit, wie gesagt, Ester der Phosphorsäure bilden, deren Anwesenheit in den hochsiedenden Produkten bewiesen ist. Vortheilhafter scheint das Erwärmen mit Salzsäure zu sein. Das auf solche Weise in kleiner Menge erhaltene Chlorid siedet bei ungefähr 175° und zeigt nach der ersten Destillation 25,4% Chlorgehalt.

Suberyljodid wird auch sehr leicht durch Mischen des Alkohols mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Sättigen mit gasförmiger Säure bis zur vollständigen Lösung des Gemisches und darauf folgendes dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten.

Das durch das Wasser ausgeschiedene Oel hatte nach Waschen und Trocknen das spec. Gew. 1,572 $\left(\frac{15°}{15°}\right)$ und sein Geruch ähnelte dem von Naphtenjodiden. Beim Aufbewahren wird es roth und zersetzt sich bei der Destillation.

Ausser der Fähigkeit, Halogen-Derivate zu bilden, wird die Alkoholnatur des Reductionsproduktes auch durch die Leichtigkeit der Urethanbildung bewiesen. Nach der Mischung des Alkohols mit Carbanil erstarrt nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehender krystallinischen Masse. Das Carbanil wird in kleinem Ueberschusse genommen, so dass nach der Krystallisation sein Geruch noch hinterbleibt, dann jedoch durch Zufügen von 2—3 Tropfen Alkohol verschwindet. Das abgepresste und mehrere Mal aus 98proc. Spiritus krystallisirte Produkt erhält man in weissen Nadeln, welche in Büscheln vereinigt sind und den Schmelzp. 85° haben. Im Wasser löst sich das Urethan nicht, in starkem Alkohol und Aether jedoch sehr leicht. Die Bestimmung von Stickstoff nach der Methode von Kjeldal ergab folgendes:

0,3651 Grm. Substanz gaben 0,021006 Grm. N, entsprechend 5,75%;

$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_7H_{13}\end{cases}$ enthält 6,00% N.

Zu der Zeit, als wir diese Arbeit ausführten, waren sehr wenige Stickstoffverbindungen von Polymethylenkohlenwasser-

stoffen bekannt, obwohl sie unzweifelhaft von Interesse sind zur Aufklärung ihrer Verwandtschaft mit natürlichen Alkaloïden. Nägeli[1]) erwähnt nur kurz in seiner Arbeit über Oxime, er habe auch Suberoxim aus 0,5 Grm. Suberon, welche ihm zu Gebote standen, erhalten. Ich habe diese Substanz von Neuem dargestellt und einige Eigenschaften beobachtet, welche mit den von Nägeli beschriebenen nicht im Einklang stehen.

Suberoxim. Die Bedingungen der Darstellung auf verschiedene Weise ändernd, sind wir zu folgendem Verfahren gelangt, das die theoretische Ausbeute in kurzer Zeit geben kann. 50 Grm. Suberon und 35 Grm. salzsaures Hydroxylamin werden mit soviel 80proc. Spiritus verdünnt, als zum Auflösen des Salzes erforderlich ist und nach Hinzufügen von 40 Grm. trocknen Sodapulvers auf einem Wasserbade 5–7 Stunden lang gekocht. Oder es wird zu einer Lösung, bestehend aus Suberon und einem dem Gewichte nach doppelten Quantum absoluten Alkohols, Wasser tropfenweise, bis zur vollständigen Auflösung des Hydroxylaminsalzes zugegossen; sodann wird zu der Lösung Soda zugefügt und das Gemisch gekocht. Im ersten Falle erhält man eine etwas braune Lösung, im zweiten eine vollständig farblose. Nach vollendeter Reaction wird Wasser zum Auflösen des Chlornatriums zugefügt, und die obere Schicht, welche aus Oxim besteht, zusammen mit einem gleichen Volum Petroleumäther (Siedepunkt bis 40°) über geschmolzener Pottasche getrocknet und destillirt. Das vollständige Trocknen ist von grosser Wichtigkeit, da die Anwesenheit von Wasser die Zersetzung von Oxim in Suberon und Ammoniak zur Folge hat. Die erste Destillation wird unter vermindertem Druck vorgenommen, obwohl sie auch bei gewöhnlichem möglich wäre, doch findet im letzten Falle ein grösserer Verlust infolge Zersetzung statt. Falls man ein reineres Produkt erhalten will, ist es jedenfalls rathsam, die Destillation zu unterbrechen, wenn das Destillat sich zu röthen beginnt. Der Alkohol kann nach Verlauf der Reaction abdestillirt werden, doch haben verschiedene Versuche gezeigt, dass dies durchaus nicht nothwendig ist, da nach dem Auflösen des

[1]) Ber. 16, 497.

Produktes im Wasser in der Lösung nur Spuren von Oxim nachgewiesen werden konnten. Der abdestillirte Weingeist enthält kein Suberon, doch giebt er beim Vermischen mit Wasser eine Trübung, die von der Anwesenheit von Verunreinigungen des Suberons mit Theergeruch herrührt.

Bei der Fractionirung unter dem Drucke von 419 Mm. geht der Haupttheil des Oxims bei 219° und bei 751 Mm. zwischen 228°—230° über und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die Analyse ergab folgendes:

1. 0,3226 Grm. gaben 0,04047 Grm. NH_3, entsprechend 10,33% N.
2. 0,2330 Grm. gaben 0,0373 Grm. NH_3, entsprechend 10,48% N.

$C_7H_{13}NO$ enthält 11,02% N.

Die weiteren Untersuchungen haben gezeigt, dass Suberoxim eine farblose, krystallinische Substanz mit einem specifischen, dem Menthoxim sehr ähnlichem Geruche ist. Beim langsamen Erkalten nach dem Schmelzen werden grosse quadratische Prismen erhalten, die bei 23,3° schmelzen und bei 23,1° erstarren, im Falle dass ein Theil der Krystalle ungeschmolzen geblieben war. Das Produkt bleibt aber nach vollständigem Schmelzen bei +19° flüssig; ein in die Flüssigkeit eingeführter Krystall bewirkt den Beginn der Krystallisation, wobei die Temperatur der ganzen Masse auf 23° steigt. Der Schmelzpunkt wurde in einem breiten Probirglase unter Eintauchen des Thermometers in die Substanz, von der nicht weniger als 5 Grm. genommen wurden, bestimmt. Selbst eine geringe Menge von Feuchtigkeit und Beimischungen erniedrigen stark den Schmelzpunkt, sodass das Präparat bei Zimmertemperatur flüssig bleibt, falls es nicht in einem zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt wird. In beschriebener krystallinischer Form wurde das Oxim aus der Fraction 227°—230° erhalten, die erst bei Frost, dann bei Zimmertemperatur abgepresst und von Neuem destillirt worden war. Das reine Suberoxim siedet bei 230° unter 751 Mm. Druck; doch wurde gegen das Ende der Destillation eine Zersetzung unter Erhöhung der Siedetemperatur und Färbung bemerkt. Sein spec. Gew. = 1,0228 bei $\frac{20°}{20°}$. Im Wasser ist es unlöslich, doch zieht es aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst; es ist leicht im Alkohol und Petroläther löslich. Beim Verdampfen der letzteren

Lösung an der Luft erhält man eine dicke Flüssigkeit, welche im Exsiccator in Gestalt von 2 Cm. langen und 3 Mm. breiten Prismen krystallisirt. Ein Theil des Oxims kann mit Hülfe von Petroläther aus Alkalilösungen ausgeschieden werden, indessen sind die Verbindungen mit Säuren viel beständiger.

Das Chlorwasserstoffsalz wurde beim Einleiten von trockner Salzsäure in eine Lösung von Oxim in trocknem Petroläther in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten. Das letztere ist in Wasser unter theilweiser Zersetzung, in Alkohol sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich; doch kann der Aether die alkoholische Lösung nur bei sehr geringen Quantitäten von Alkohol niederschlagen. Das vollständig reine und trockne Salz wird im Kapillarrohre bei 140° bräunlich und schmilzt bei 148°; beim schnellen Erhitzen beginnt das Schmelzen bei 145°, unter Gasentwicklung, doch ohne Färbung. Eine interessante Erscheinung wird bei der Zersetzung dieses Salzes beobachtet. Beim Erwärmen in einem Probirrohre mit eingetauchtem Thermometer wurde bei 120° das Schmelzen bemerkbar, worauf plötzlich eine Zersetzung folgte; die Substanz begann scheinbar zu sieden, wobei die Temperatur plötzlich bis 200° unter Entwicklung von sauren Dämpfen stieg. In der zurückgebliebenen braunen Masse war keine Spur von Oxim mehr enthalten, wovon man sich leicht überzeugen konnte durch Behandeln derselben mit Soda und Extrahiren mit Petroläther, welcher mit trockner Salzsäure kein Chlorwasserstoffsalz gab. Beim Auflösen des Chlorwasserstoff-Suberoxims in einem warmen Gemisch von wenig Alkohol und viel Aether und dem darauf folgenden Erkalten bis —18° gelingt es, das Salz in Gestalt von kleinen, farblosen Prismen zu erhalten. Beim Verdampfen der Alkohollösungen erhält man zuweilen grosse, rhombische Tafeln. Beim Kochen mit Wasser destillirt das reine, wasserhaltige Suberon; auf diese Weise wurde das eben erwähnte reine Suberon erhalten.

Das verschiedene Verhalten zu den Lösungsmitteln ermöglichte uns, das reine Suberon oder dessen Oxim aus denjenigen Fractionen zu erhalten, welche sich bei der Destillation des rohen Produktes ergaben und sich bei der weiteren Fractionirung nicht trennen liessen. Auf solche Weise wurden alle

Destillate zwischen 130° und 175,5° (a) und zwischen 179° bis 186° (b) in das Oxim verwandelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die Schicht von unreinem Oxim abgesondert, über Pottasche getrocknet und bis 160° dephlegmirt. Dieses Destillat bestand fast ausschliesslich aus Alkohol. Der Rest, dessen Siedepunkt 160° überstieg, wurde mit leichtem Petroläther verdünnt, und in diese Lösung trockne Salzsäure geleitet. Ein kleines Quantum stark gefärbten, harzigen Salzes wurde abgetrennt. Das bei weiterem Einleiten der Salzsäure erhaltene reine Salz wurde abfiltrirt und mit etwas Petroläther gewaschen. Die wässrige Lösung von Chlorwasserstoffoxim wurde mit Soda bearbeitet, und das von neuem ausgeschiedene Oxim mit Petroläther ausgezogen, worauf der Auszug einige Male mit Soda gewaschen wurde. Aus der sorgfältig getrockneten ätherischen Lösung wurde das Oxim wieder durch Salzsäure gefällt, indem die ersten Theile des zerflossenen Salzes entfernt wurden, darauf das reine Salz mit Soda zerlegt, mit Aether ausgezogen, und nach sorgfältigem Trocknen das Oxim durch fractionirte Destillation gereinigt. Auf diese Weise ergaben die verarbeiteten Fractionen ungefähr 50% Oxim. Der Theil b unterscheidet sich insofern von dem Theile a, dass er am Anfang reines Salz giebt, welches nur gegen Ende des Einleitens der Salzsäure durch Beimischungen klebrig wird.

Bei dem Arbeiten mit Suberoxim erhielten wir immer Produkte, welche in Bezug auf Siedepunkt, Geruch, Löslichkeit in Alkalien und Säuren sehr ähnlich waren, sich jedoch darin scharf unterschieden, dass sie nur in einer Schneesalzmischung theilweise erstarrten. Sogar ein Produkt, welches dem Anscheine nach bei 0° gänzlich gefror, gab bei einer neuen Destillation einen Theil, der bei niedriger Temperatur siedete und weit schwerer erstarrte. Das führte uns auf den Gedanken, ob wir es nicht mit zwei Isomeren zu thun hätten, und ob dabei ein krystallinisches Isomeres bei der Destillation theilweise vielleicht in ein flüssiges übergehen könnte. Nimmt man an, dass das Suberon ein Derivat von Methylnaphten sei, so enthält sein Oxim ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, wie aus der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CHCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CNOH \end{array}$$

leicht zu sehen ist. Ein solches Oxim muss nach der sehr verbreiteten stereochemischen Theorie in zwei Formen existiren.

Diese Frage war zur Bestimmung der Formel des Suberons von so grosser Wichtigkeit, dass wir eine ganz besondere Aufmerksamkeit auf dieselbe richteten.

Es gelang uns auch schliesslich, sie mit Hülfe des Chlorwasserstoffsalzes zu lösen. Die auf das sorgfältigste getrockneten Petroleumlösungen der verschiedenen Destillate von Oxim, welche sogar beim Abkühlen nicht krystallisirten, ergaben bei fractionirter Sättigung mit Salzsäure immer ein Salz, welches dem Schmelzpunkte, sowie anderen Eigenschaften nach mit dem aus reinem krystallinischen Oxim gewonnenem Salze identisch war. Nachdem auf solche Weise das Oxim vollständig in das Chlorwasserstoffsalz übergeführt worden war, erhielten wir nach dem Abdestilliren des Aethers im Reste nur Suberon. Je niedriger der Siedepunkt des Oxims war, desto grösser war stets die erhaltene Quantität des Suberons. Ausserdem enthielten die niedrigen Fractionen stets Ammoniak; dieses machte sich bei der Destillation von niedrigen Fractionen besonders bemerkbar. Auf diese Weise wurde die Abwesenheit von isomeren Oximen ausser Zweifel gestellt. Die Erscheinung, welche uns in Verwirrung brachte, erklärt sich durch die Zersetzbarkeit des Suberoxims in Ammoniak und Suberon bei der Destillation in Anwesenheit von Feuchtigkeit. Das Vorhandensein von Suberon erniedrigte den Schmelzpunkt des Oxims und machte es sogar bei starkem Abkühlen zur Krystallisation unfähig. Die Richtigkeit dieses Schlusses lässt sich leicht beweisen, indem man zum krystallinischen Oxim mehr oder weniger Suberon zusetzt.

Suberon reagirt auch sehr leicht mit Phenylhydrazin. Mischt man beide Substanzen in äquivalenter Menge zusammen, so trübt sich bald die Lösung durch das ausgeschiedene Wasser, und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Pressen zwischen Papier werden die Krystalle in Aether gelöst, woraus sie sich in langen, weissen Nadeln ausscheiden. Das Hydrazin ist aber ein sehr unbeständiger Körper und zerfliesst an der Luft in eine braune, schmierige Masse, welche die Krystalle umhüllt und dieselben einige Zeit vor weiterer Zersetzung bewahrt.

Suberylamin wird durch Reduction von Oxim erhalten, welche unter drei verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde: durch die Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Oxims, durch die Einwirkung von 4 procent. Natriumamalgam auf die Alkohollösung des Chlorwasserstoffsalzes und endlich durch Einwirkung von Amalgam auf eine alkalische Lösung des Oxims. Dem Anscheine nach erhält man die beste Ausbeute von Amin beim ersten und dritten Verfahren. Jedenfalls zerfällt ein grösserer oder kleinerer Theil des Oxims immer in Ammoniak und Suberon, welches theilweise zurückgewonnen werden kann.

Bei der Reduction mit metallischem Natrium ist es durchaus nicht nöthig, vollkommen reines Oxim anzuwenden, dazu kann das Produkt der ersten Destillation, welches über 200° siedet, angewandt werden. Wir bedienten uns einer beinahe vollständig reinen Substanz. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim in einem grossen Quantum absoluten Alkohols aufgelöst, dem nach und nach Natrium zugefügt wurde, welches das theoretische Quantum um das Fünffache überstieg. Nach Vollendung der Reaction wurde der Alkohol mit Dephlegmator auf dem Wasserbade abdestillirt, zum Reste Wasser zugefügt und das überdestillirte Alkali in Salzsäure aufgenommen. Nach dem Verdunsten der sauren Lösung erhielten wir ein äusserst leicht lösliches, krystallinisches Salz. Um das Doppelsalz mit Platinchlorid zu erhalten, wird die Lösung beider Salze concentrirt, wonach bei langsamem Erkalten orangefarbige, kugelförmige Aggregate, welche aus kleinen Blättchen gebildet sind, erhalten werden. Nach wiederholter Krystallisation aus Wasser wird die Farbe des Salzes bedeutend heller. Dieses Doppelsalz ist in Weingeist leicht löslich und kann daher leicht von Ammoniumchlorplatinat geschieden werden. Sogar im kalten Wasser löst es sich unschwer auf; aus der heissen Lösung erhält man durch rasches Erkalten kleine, hellgelbe, unregelmässige Blättchen, welche unter dem Mikroskope vollständig farblos erscheinen. Beim langsamen Erkalten gruppiren sich diese Blättchen zu lockeren, kugelförmigen Aggregaten. Das trockne Salz ist von gelber Farbe.

0,2770 Grm. gaben 0,0855 Grm. Pt, entsprechend 30,87 %.

$(C_7H_{13}NH_3Cl)_2PtCl_4$ enthält 30,61 % Pt.

Zur Reduction mit Amalgam wurde direct das Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf 10 Grm. Suberon genommen. Sobald die Reaction der Oximbildung beendet war, wurde ein Theil des Alkohols mit Dephlegmator abdestillirt, und dem Rest das Vierfache vom theoretisch berechneten Quantum des Amalgams zugefügt. Da in Folge des starken Alkaligehaltes der Flüssigkeit die Reaction sehr träge vor sich ging, wurde von Zeit zu Zeit Salzsäure zugegossen und zwar so lange, bis das Amalgam vollständig zersetzt war. Nach dem Ansäuern wurde die Flüssigkeit mit Zusatz von Wasser destillirt; erst ging Alkohol über, später Wasser mit einigen Tropfen Suberon. Da das Oxim sich als nicht vollkommen reducirt erwies, wurde die aufs Neue mit Wasser verdünnte Flüssigkeit während einiger Zeit mit Rückflusskühler gekocht, und das wasserhaltige Suberon wieder so lange abdestillirt, bis noch ölige Tropfen übergingen. Dem Rest wurde Alkali zugefügt, und das Amin in Salzsäure abdestillirt. Diese saure Lösung roch nach Pfeffermünze und ergab bei der Destillation ein in Salzsäure lösliches Oel, was auf das Vorhandensein von Oxim hinwies. Deshalb wurde die saure Lösung bis zum Verschwinden jeglichen Geruches im Sieden gehalten, darauf fast bis zur Trockne verdampft und mit Aetzkali destillirt. Dieses wasserhaltige Destillat hatte einen scharfen Ammoniakgeruch und wurde auf Neue mit einem Ueberschusse von frisch geschmolzenem Aetzkali destillirt, nachdem der Haupttheil des freien Ammoniaks durch leichtes Sieden entfernt worden war. Zur endgültigen Entfernung des letzteren ist es nöthig, das Alkali wieder mit Salzsäure zu sättigen und das trockne Salz auf gewöhnliche Weise, vermittelst wasserfreien Weingeists auszuziehen, was man zwei, drei Mal wiederholt.

Bei der Reduction von Chlorwasserstoff-Oxim wurden 30 Grm. Salz in zwei Kolben vertheilt, und Amalgam in vierfachem Quantum in kleinen Portionen unter beständigem Ansäuern mit Eisessig zugefügt. In diesem Falle dauerte die Reaction mehrere Tage, und wurde schliesslich sehr viel essigsaures Natrium ausgeschieden. Sodann wird Wasser bis zur gänzlichen Lösung des Salzniederschlages, und so lange starke Salzsäure zugesetzt, bis sie keine Nebel mehr hervorrief; nach dem Ende der Neutralisation wurde das Kochsalz abfiltrirt,

aber auch in diesem Falle bleibt ein Theil des Oxims unverändert zurück. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass bei der Destillation der wasserhaltigen, sauren Flüssigkeit (nach Entfernung des Weingeistes) ein beträchtliches Quantum Oxim gewonnen wurde, was jedenfalls nur dem Umstande zuzuschreiben ist, dass dasselbe beim Sieden mit Essigsäure nicht so leicht zersetzt wird, als mit Salzsäure. Diese letztere wurde im sauren Destillate nicht gefunden. Nachdem das Amin abdestillirt und von Salmiak befreit worden war, erhielten wir 9 Grm. reinen Chlorwasserstoffsalzes.

Das Suberylamin ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser mit einem theils an Ammoniak, theils an Kohlenwasserstoff erinnernden, im Ganzen sehr schwachen Geruch. Es siedet unter dem Drucke von 751 Mm. bei 169° (die Quecksilbersäule im Dampf). Im Wasser ist es theilweise löslich, löst aber noch leichter das Wasser in sich auf, besonders unter Abkühlen, und dann wird es schon bei Handwärme trübe; eine Eigenschaft, die es mit einigen flüssigen Alkaloïden gemein hat. Es absorbirt lebhaft atmosphärische Kohlensäure, wobei es sich in ein krystallinisches Salz verwandelt.

Salzsaures Suberylamin ist eine weisse, hygroskopisch-krystallinische Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich ist. Sie kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man sie in einem Gemisch von etwas Alkohol und viel Aether auflöst. Bei langsamem Verdampfen erhält man grosse tafelförmige Krystalle. Nach dem Pressen zwischen Papier und Auflösen in wenig Weingeist setzt der absolute Aether kleine, glänzende Täfelchen ab, welche sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in grössere verwandeln. Der Schmelzpunkt des Salzes konnte nicht bestimmt werden, da dasselbe im Kapillarrohre bald bräunlich wird und doch bei 200° noch nicht schmilzt.

Das Amidoheptamethylen, $C_7H_{13}NH_2$ war zur Zeit seiner Entdeckung, wenn wir uns nicht irren, das erste Monoamid der gesättigten Polymethylenreihe C_nH_{2n}.

Bei den ersten Destillationen des Amins mit Aetzkali besitzen die letzten Tropfen des Destillats einen scharfen, dem Pyridin ähnlichen Geruch. Diese unbedeutende Beimischung giebt dem Chloroplatinat eine intensivere Färbung. Ihre An-

wesenheit wurde nicht allein in dem Falle bemerkt, als das für die Reaction gebrauchte Oxim von der Destillation etwas bräunlich gefärbt war, sondern auch dann, als zur Reduction ein dem Aussehen nach vollständig reines Chlorwasserstoffsalz genommen wurde.

Kohlenwasserstoffderivate des Suberons. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur auf Suberylalkohol, also auf dessen Jodür wurde der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} erhalten. Da gewöhnlich angenommen wurde, dass alle Alkohole unter diesen Bedingungen einen gesättigten Kohlenwasserstoff von entsprechender Structur geben, so wurde dieser als cyclisches Heptamethylen betrachtet.[1]) Obwohl sein Siedep. 97°—101°, und sein spec. Gew. denjenigen des Heptanaphtens oder richtiger gesagt Methylnaphtens $C_6H_{11}.CH_3$ sehr nahe standen, alle anderen aber zum Vergleiche nöthigen Daten fehlten, so lag doch die Vermuthung nahe, dass die beiden Isomeren ihren Eigenschaften nach ebenso nahe stehen, wie dies bei dem Methylpentamethylen $C_5H_9CH_3$ vom Siedep. 70°—71° und Hexamethylen, Siedep. 69°—71°, der Fall ist.

Ein näheres Studium der Derivate unseres Kohlenwasserstoffs liess uns jedoch die Richtigkeit eines solchen Schlusses bezweifeln und führte uns zur Entdeckung des Heptamethylens, indem sie uns zu gleicher Zeit mit zwei höchst interessanten Reactionen, welche seither als äusserst charakteristisch für die Polymethylenderivate gelten konnten, bekannt machte. Diesen Zweifel flösste uns hauptsächlich der hohe Siedepunkt des von uns später erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs C_7H_{12} ein. Er siedet, wie unten angegeben ist, bei 114°, während gewöhnlich der Siedepunkt der Naphtylene dem der Naphtene nahe steht; das Gleiche konnte für C_7H_{14} und C_7H_{12} der Heptamethylenreihe erwartet werden. Nun ergab die Reaction mit Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid, dass Heptamethylen in Heptanaphten isomerisirt wird, oder dass unser Kohlenwasserstoff nichts anderes als Heptanaphten ist. Das letztere konnte ebensowohl als directes Produkt der Reaction, wie durch die isomerisirende Einwirkung des Jodwasserstoffs bei hoher Temperatur erhalten werden.

---

[1]) Compt. rend. 110, 466.

Zur Entscheidung der Frage über die Structur des Suberons war es von Wichtigkeit, dies festzustellen. Ist unser Kohlenwasserstoff ein Heptanaphten, das ohne Isomerisation aus Suberyljodid entsteht, so ist das Suberon, wie es auch Dale und Schorlemmer behaupteten, ein Derivat des Heptanaphtens. Wir glauben diese Frage endgültig entschieden zu haben, da es uns gelang, das richtige Heptamethylen durch Reduction des Jodürs unter Umständen zu erhalten, wo die Voraussetzung einer Isomerisation gänzlich ausgeschlossen war.

Heptamethylen oder Suberan (Cycloheptan). Suberyljodid kann sehr leicht durch Zink und Mineralsäuren reducirt werden. Zu diesem Zwecke wird Zink erst mit einer schwachen Lösung von Kupfervitriol bearbeitet, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Zugiessen unseres Jodürs zu diesem Kupferzink-Paars setzt sich das Jodür fest an das Metall an und wiedersteht sogar der Wirkung von rauchender Salzsäure. Anfänglich wurde so viel von schwacher Säure genommen, um das Metall nahezu zu bedecken, worauf täglich etwas concentrirtere Säure zugegossen wurde. Nach Verlauf von 5 Tagen war die Reaction beendet; der leichte Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abdestillirt, darauf getrocknet und mit Dephlegmator destillirt, wobei er zwischen 116°—122° fast vollständig überging; der Haupttheil siedete bei 117°. Er besass den scharfen Geruch aller Naphtylene und entfärbte ein beträchtliches Quantum Brom. Nach drei Dephlagmationen wurden 2 beinahe gleiche Fractionen 116°—117° und 117°—119°, im Ganzen 4,84 Grm. aus 15 Grm. Suberyljodid erhalten. Da aber beide Portionen Brom entfärbten, so wurden sie vereinigt und mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid titrirt. Es ergab sich, dass diese Mischung gegen 16% ungesättigten Kohlenwasserstoffes enthielt. Zur Ausscheidung des Bromids wurde der Kohlenwasserstoff so lange mit Wasserdampf überdestillirt, bis das Destillat schwerer als Wasser wurde. Diese Destillation wurde zweimal wiederholt, der Kohlenwasserstoff getrocknet, über Natrium gekocht und mit einem Dephlegmator destillirt. Das erhaltene Produkt siedete bei 117°—117,5° (B = 743 Mm., Thermometer im Dampf). Das Suberan

riecht rein nach Naphtenen und wird von Bromdämpfen augenblicklich gefärbt. Spec. Gew. bei $\frac{0^0}{0^0} = 0{,}8253$, bei $\frac{20^0}{20^0} = 0{,}8094$.

Mischt man einige Tropfen des Kohlenwasserstoffs mit Brom und wenig Aluminiumbromid, so geht die Reaction stark vor sich, doch bildet die auf ein Uhrglas ausgegossene Mischung keine Krystalle, wie das auch bei den Heptanaphtenen der Fall ist. Die Krystalle werden jedoch erhalten, wenn man die Reaction längere Zeit in einem zugeschmolzenen Rohre vor sich gehen lässt. Der zweimal wiederholte Versuch ergab dieselben Resultate. Ist die angewandte Substanz vollkommen rein und trocken, so geht nach Verlauf von 2—3 Tagen der Inhalt des Rohres bei einem geringen Ueberschuss von Brom fasst vollkommen in eine krystallinische Masse über, die von jeglicher Beimengung harziger Produkte vermittelst schweren Benzins gereinigt werden kann, sodann hinterbleiben nur weisse, kleine Nadeln. Nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Benzol erhält man farblose Nadeln, welche bei 283° schmelzen und bei 271° erstarren. Wenn die Reaction nicht gut verlaufen ist, erhält man mehr harzige Produkte, und der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz sinkt auf 280°—281°, ja sogar auf 278°—279° herab. Solche Krystalle werden durch Sublimiren in einem Probirröhrchen gereinigt, indem man die Temperatur des Oelbades etwas höher, als der Schmelzpunkt der Krystalle ist, hält, dann resultiren feine Nadeln, welche bei 281°—282° schmelzen. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgendes:

0,6781 Grm. der Substanz gaben 0,4317 Grm. CO_2 u. 0,0431 Grm. H_2O.
0,1429 Grm. der Substanz gaben 0,2761 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6Br_5CH_3$:
C	17,35 %	17,25 %
H	0,70 „	0,62 „
Br	82,21 „	82,11 „.

Die Analysen, der Schmelzpunkt und andere Eigenschaften bewiesen, dass wir es hier mit dem Pentabromtoluol zu thun haben, welches wir auch aus dem weiter unten beschriebenen Kohlenwasserstoff erhielten.

Ausser dem Suberan und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff (augenscheinlich C_7H_{12}) erhält man bei der Reduction von Suberyljodid noch andere Kohlenwasserstoffe, welche

mit Wasserdampf nicht leicht überdestillirt werden können. Sie werden mit leichtem Petroläther ausgezogen, wonach der letztere abdestillirt und eine Substanz erhalten wurde, welche bis 276° überdestillirte. Es sind wahrscheinlich Produkte der Condensation, welche gewöhnlich bei der Reduction der Naphtenderivate erhalten werden. Die Analyse des Suberans wurde nicht vorgenommen, da hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht der geringste Zweifel obwaltete.

Suberylen. Dieser Kohlenwasserstoff C_7H_{12} ist sehr leicht erhältlich, wenn man das zur Hälfte mit Alkohol verdünnte Suberyljodid zu einer in der Wärme gesättigten Lösung von Alkali zugiesst und nach andauerndem Sieden mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich eine Schicht Kohlenwasserstoff ab, den man zur gänzlichen Absonderung von Alkohol und Wasser über Chlorcalcium während einiger Tage trocknet und dann über Natrium fractionirt. Nach zwei Destillationen wird das Produkt vollkommen rein erhalten.

0,2629 Grm. frischüberdestillirten Kohlenwasserstoffes gaben 0,8441 Grm. CO_2 und 0,3004 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_7H_{12}:
C	87,56 %	87,50 %
H	12,69 „	12,50 „ .

Das Suberylen siedet, wie beinahe alle Naphtylene, etwas niedriger, als sein gesättigtes Isologes, nähmlich bei 114,5°—115° (Thermometer in Dampf) und hat einen ziemlich starken, den Acetylenen und Naphtylenen eigenthümlichen Geruch; spec. Gew. bei $\frac{0°}{0°} = 0{,}8407$, bei $\frac{20°}{20°} = 0{,}8245$. Es absorbirt begierig Brom und giebt dabei ein flüssiges Bromid. Das letztere wird beim vorsichtigen Zugiessen von mit Eisessig verdünntem Brom durch einen Trichter zu einer gut abgekühlten Lösung von Kohlenwasserstoff in Eisessig erhalten.

Suberylenbromid, $C_7H_{12}Br_2$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit mit starkem Terpentinölgeruch. Beim Aufbewahren verändert sie sich nicht, doch wird sie beim Sieden (bei ca. 230°) stark zersetzt. Nach anhaltendem Kochen am Rückflusskühler wird der Siedepunkt bedeutend niedriger und der Haupttheil geht zwischen 130°—135° über. Das ist ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff und dem Bromid $C_7H_{11}Br$,

wie eine Analyse gezeigt hat. Das Zersetzungsprodukt sinkt im Wasser nieder und reagirt nicht mit gepulvertem Alkali, doch bildet es damit leicht KBr in Anwesenheit von Alkohol. Der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff hat einen scharfen Geruch und reagirt stark mit Brom. Es ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach ein Terpen C_7H_{10} der Heptamethylenreihe. Es ist uns aber nicht geglückt, dieses Terpen bei der Behandlung unseres Bromids mit Chinolin zu erhalten. Dabei wird vollständig Suberylen regenerirt. Wir werden über diese Reaction später ausführlicher berichten.

Wie oben erwähnt, benutzte ich zur Gewinnung von Suberan zuerst die Reduction des Carbinols vermittelst Jodwasserstoffsäure. Doch wurde auch ein Versuch zur unmittelbaren Reduction des Suberons gemacht. Zu diesem Zwecke wurde Suberon während 12 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bis 230°—240° mit 6 Volum Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,9 erhitzt. Es wurde dabei viel kohlige Masse erhalten und ein kleines Quantum von Kohlenwasserstoff, welcher bei 98° zu sieden begann; der Haupttheil bestand aber aus Condensationsprodukten, welche bis 220° sieden. Vielleicht könnte man, die Reactionsbedingungen ändernd, günstigere Resultate erzielen, doch mit der Aufklärung der Natur des Kohlenwasserstoffs, der gegen 98° siedete, verlor diese Frage für mich alles Interesse.

Bei der Reduction des Jodürs vermittels Jodwasserstoffsäure fängt die Reaction erst über 200° an, wobei bemerkt wurde, dass, falls der Jodwasserstoff in ungenügendem Quantum genommen wird, oder nicht stark genug ist, immer Condensationsprodukte erhalten werden, welche die Reinigung der Substanz erschweren. Es wurden nicht weniger als 7 Volum starker Säure genommen, das Carbinol darin gelöst, und das Gemisch bei 0° mit gasförmiger Säure gesättigt. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 250° wurde ein starker Druck in den Röhren beobachtet. Die getrennte Kohlenwasserstoffschicht wurde mit schwachem Alkali destillirt, wobei in dem Falle, dass die Jodwasserstoffsäure in ungenügendem Quantum genommen worden war, ca. $^1/_5$ des Produktes in Gestalt eines mit Wasserdampf schwer destillirbaren Oels zurückblieb. Nach dem Trocknen und Sieden über Natrium musste der Kohlen-

wasserstoff mehrmals fractionirt werden. Bei der ersten Destillation siedete der Haupttheil von 95° bis 105°, der Rest aber ging bis 225° über. Nach dem Fractioniren wurde das Produkt zwischen 97° und 102° gesammelt, wobei der Hauptheil bei 98°—100° überdestillirte. Sein spec. Gew. ist bei $\frac{0°}{0°}$ = 0,7791, bei $\frac{15°}{15°}$ = 0,7666. Der Theil des Kohlenwasserstoffes, welcher nach der Fractionirung bei 95°—97° (uncorr.) siedete, hatte das spec. Gew. bei $\frac{0°}{0°}$ = 0,7748 und bei $\frac{19°}{0°}$ = 0,7596, was eine kleine Beimischung von C_6H_{12}, welche durch Spaltung von C_7H_{14} gebildet wurde, anzeigt. Die Analysen im Luftstrom ergaben:

1. 0,2252 Grm. gaben 0,7015 Grm. CO_2 und 0,2972 Grm. H_2O.
2. 0,2465 Grm. gaben 0,7721 Grm. CO_2 und 0,3173 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	C_nH_{2n}:
C	86,04	85,43	85,71 %
H	14,60	14,31	14,29 „.

In allen seinen Eigenschaften zeigt dieser Kohlenwasserstoff eine vollkommene Aehnlichkeit mit den Naphtenen, namentlich mit dem Heptanaphten. Er ist eine geruchlose Flüssigkeit, welche vom geringsten Quantum Bromdämpfen gefärbt wird. Sein Verhalten zur Schwefel- und Salpetersäure ist dasselbe, wie das des Heptanaphtens. Gegen 0,5 Grm. dieses Kohlenwasserstoffes lösten sich nach Verlauf einer Woche in rother Salpetersäure nicht auf, doch nach dem Verdünnen mit $^1/_2$ Volum Wasser oxydirte sich der Kohlenwasserstoff nach und nach. Beim Schütteln mit Salpeterschwefelsäure-Mischung wurde weder Auflösung noch Erwärmung beobachtet und sogar nach Verlauf einer Woche lösten sich die genommenen Tropfen des Kohlenwasserstoffes nicht auf; er löst sich aber leicht bei gelindem Erwärmen und Schütteln; doch gab diese Lösung, mit Wasser verdünnt, keine Spur eines krystallinischen Produktes. Mit rauchender Schwefelsäure wird im Gegentheil beim Schütteln Erwärmung und Bräunung merkbar und nach Verlauf von 7 Tagen (nach häufigem Umschütteln) wurde die Säure schwärzlich, obschon eine Schicht Kohlenwasserstoff noch merkbar war. Sie ver-

schwindet nur nach leichtem Erwärmen. Gustavson's Probe mit Brom in Anwesenheit von Aluminiumbromid giebt kein krystallinisches Produkt; es bildet sich aber ein solches bei fortdauernder Berührung der reagirenden Substanzen.

Die Reaction wurde wie gewöhnlich in geschlossenen Röhren ausgeführt; das erhaltene krystallinische Produkt, welches viel harzige Substanzen enthielt, war schwer zu reinigen, so dass die nach wiederholter Krystallisation aus heissem Benzol gewonnenen Krystalle immer etwas gelblich blieben und bei 283° unter Färbung schmolzen. Das Pentabromtoluol, aus Toluol bereitet, schmolz bei 282,5°. Nach der Sublimation wurden ganz weisse Nadeln erhalten, welche bei 282,5°—283,5° schmolzen. Die Analyse des sublimirten Produktes ergab folgendes:

	Gefunden:	Berechnet für $C_6Br_5CH_3$:
C	17,38	17,25 %
H	0,77	0,62 „
Br	82,00 u. 82,04	82,11 „.

Da anfänglich dieser Kohlenwasserstoff für Heptamethylen gehalten wurde, so war es für uns von praktischer Wichtigkeit, einen einfacheren Weg zu dessen Herstellung aufzufinden. Deshalb versuchten wir ihn aus der Mischung der Chloride zu gewinnen, die wir durch Einwirkung von PCl_5 auf Suberon erhalten hatten. Auch in diesem Falle werden hochsiedende Kohlenwasserstoffe in Menge erhalten, doch ist die Ausbeute in diesem Falle scheinbar vortheilhafter, obwohl dies jetzt sein Interesse verloren hat. Rohes Chlorid wurde 11 Stunden lang mit 8 Volumen Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. auf 240° erhitzt. Bei höherer Temperatur wurde zuweilen das Entstehen kohleartiger Masse beobachtet. Auf solche Weise erreicht die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs ca. 20% des angewandten Suberons. Er siedete nach der Fractionirung bei 96°—105°. Die Reaction mit Brom und Aluminiumbromid ging mit diesem Kohlenwasserstoff viel glatter vor sich, und die Substanz zeigte nach der Krystallisation aus heissem Benzol den richtigen Schmelzpunkt 283°, obwohl die Nadeln etwas grünlich gefärbt waren, was sich durch wiederholte Krystallisation nicht beseitigen liess. Nach der Sublimation wurden vollkommen reine, weisse Nadeln erhalten,

welche bei 284° schmolzen, wobei ein sehr unbedeutender Rest blieb. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol stieg ihr Schmelzpunkt bis auf 285°—286°. Die Analysen dieses Produktes haben die richtigen Zahlen für das Pentabromtoluol ergeben.

0,3395 Grm. der Substanz gaben 0,2196 Grm. CO_2 und 0,0305 Grm. H_2O, entsprechend 17,64% C und 0,99% H.

Um die Identität des krystallinischen Bromproduktes mit dem Pentabromtoluol zu beweisen, wurden noch vergleichende Versuche über dessen Löslichkeit in kaltem Benzol angestellt. Zu diesem Zwecke wurden sublimirte Krystalle sowie auch aus Toluol dargestelltes Pentabromtoluol unter Erwärmen in reinem käuflichen Benzol gelöst, und die Lösung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Dann wurde die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit in einem Kölbchen gewogen, das Benzol auf dem Wasserbade abgedampft, und der Rest gänzlich durch Abblasen bei Zimmertemperatur davon befreit. Dabei ergaben sich folgende genügend übereinstimmende Resultate für die Temperatur der Lösung bei 20°.

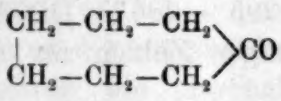
9,2220 Grm. Lösung enthielten 0,0865 Grm. Pentabromtoluol, d. h. 1 Theil ist in 105,6 Theilen Benzol löslich oder 100 Theile Benzol lösen 0,95 Theile krystallinischer Substanz.

In 7,2780 Grm. Lösung waren 0,0730 Grm. unserer sublimirten Krystalle enthalten, d. h. 1 Theil ist in 98,7 Theilen Benzol löslich oder 100 Theile Benzol lösen 1,003 Theile krystallinischer Substanz.

Wenn wir Alles bis jetzt über Heptanaphten Bekannte mit dem, was wir für unseren Kohlenwasserstoff gefunden haben, vergleichen, so ist es unzweifelhaft, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als Heptanaphten, $C_6H_{11}CH_3$ ist. Er entsteht in diesem Falle als Resultat der Gruppirungsänderung von einem Siebenkohlenstoffringe in einen Sechsring. Derartige Aenderungen finden statt, wie oben gezeigt wurde, auch bei der Wirkung von Brom und Aluminiumbromid auf das Heptamethylen, wobei dasselbe in Pentabromtoluol übergeht. Wir werden nochmals über Heptamethylen sprechen, zunächst wollen wir aber die Oxydation von Suberon durch Salpetersäure betrachten.

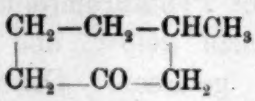
Dale und Schorlemmer erhielten dabei die α-Pimelin-

säure, für die sie eine normale Structur, rein theoretisch von der Formel des Suberons

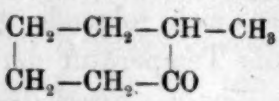


ausgehend, annahmen. Doch wie früher bemerkt wurde, wiederriefen diese Chemiker ihre frühere Ansicht über die Structur des Suberons und hielten es für ein Derivat des Hexahydrotoluols.

Nach der letzten Ansicht über die Structur des Suberons ist die Bildung der Normalpimelinsäure nicht so einfach. Man könnte z. B. bei der Structurformel



die Bildung von Methyladipinsäure erwarten; wenn man aber zugeben wollte, dass in dem Suberon die Carbonyl- und die Methylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind:



so wäre es schwer denkbar, dass beim Auflösen der Kette die Methylgruppe oxydirt, und gleichzeitig CH zu CH_2 reducirt wird.

Die Erklärung der Structur von α-Pimelinsäure hat also grosse Bedeutung für die Erklärung der Structur des Suberons und aller seiner Derivate, weshalb ich es auch für zweckmässig hielt, diese Säure von Neuem darzustellen. Jetzt finden sich genug Daten zur Lösung der Frage über dessen Structur, und da Dale und Schorlemmer einen sehr kurzen Bericht über die Oxydation des Suberons erstatten, so theilen wir hier unsere eigenen Beobachtungen mit.

Suberon ist in Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. leicht löslich; die Reaction fängt aber erst nach schwachem Erwärmen an und geht dann heftig unter Entwicklung von rothen Dämpfen fort. In diesem Augenblicke kühlt man die Flüssigkeit rasch ab, und erwärmt sie gegen das Ende hin wieder auf einem Wasserbade bis zum völligen Aufhören der Entwicklung der Stickoxyde.

Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man zu zwei Volumen der Säure, die auf dem Wasserbade erwärmt ist, tropfen-

weise aus einem Scheidetrichter Suberon zusetzt, dann ist die Entwicklung von braunen Dämpfen kaum merkbar. Sodann wird die Salpetersäure bis zur Trockne auf einem Wasserbade abgedampft, wobei eine leicht gelblich gefärbte, organische Säure (etwa so viel, wie das angewendete Suberon) gewonnen wird. Zur Reinigung wird sie mit Ammoniak neutralisirt und mittelst Bleiessig in das schwer lösliche Bleisalz übergeführt. Nach dem Waschen mit heissem Wasser wurde dieses Salz mit der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure unter Sieden zersetzt, die Lösung abfiltrirt, mit Knochenkohle gekocht und nach bedeutender Concentration vermittelst reinen Aethers ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wird die Pimelinsäure in grossen Prismen von 100°—103° Schmelzpunkt erhalten. Beim Lösen in heissem Benzol verwandeln sich die Krystalle sofort in kleine Blättchen, welche langsam und schwer von siedendem Benzol aufgelöst werden. Beim langsamen Abkühlen der Benzollösung erhält man mikroskopische Nädelchen. In kaltem Benzol ist die Säure fast unlöslich.

Ausser der Pimelinsäure wurden bei der Oxydation von Suberon keinerlei andere krystallinische Säuren gefunden. Die Reaction folgt demnach ganz genau der Gleichung:

$$C_7H_{12}O + O_3 = C_7H_{12}O_4.$$

Dale und Schorlemmer[1]) bezeichneten anfänglich 103° als Schmelzpunkt der α-Pimelinsäure, später[2]) jedoch nahmen sie die von v. Baeyer[3]) gefundene Temperatur (100°) an; Bischoff und Jausnicker[4]) geben für die Pimelinsäure, welche Hell bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten hatte, 100° als Anfang der Erweichung, 105° als Anfang des Schmelzens und 103° als Moment des Abfliessens der Säure an. Sie betrachten diese Säure als die normale. Die normale synthetische Säure von Perkin[5]) jun. schmolz bei 100°—102°. Unsere Säure, aus Aether krystallisirt, schmilzt bei 100°—103°. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol beginnt sie bei 105° zu schmelzen und wird bei 106° flüssig. Die letzte Bestimmung wurde nach der Methode von Bischoff und Jausnicker

[1]) Ber. 7, 808.
[2]) Ann. Chem. 199, 148.
[3]) Ber. 10, 1359. [4]) Das. 23, 3407. [5]) Das. 18, 3249.

durchgeführt, d. h. die Säure wurde in eine dünne U-förmige Capillarröhre gebracht, und bei langsamer Temperaturerhöhung der Moment des Schmelzens und Herunterfliessens beobachtet. Für das von uns erhaltene Präparat erhielt Zelinsky 104° als Anfang des Schmelzens. Wir führen hier ausführlich diese verschiedenen, theilweise sich widersprechenden Daten an, weil die Schmelzpunkte der isomeren Säuren manchmal sehr nahe bei einander liegen. Die Differenz bei den Beobachtungen diesen Falls muss augenscheinlich von verschiedenen Bedingungen der Bestimmung sowohl, wie auch von der Reinheit des Präparats abhängen.

Unsere α-Pimelinsäure erwies sich nach dem Schmelzpunkt als identisch mit Hell's Säure und mit der Trimethylbernsteinsäure[1]), die auch bei 105° schmilzt und bei 106° flüssig wird.

Das Ammoniaksalz der α-Pimelinsäure wird beim Verdampfen sauer und krystallisirt aus gesättigten Lösungen in federartigen Nadeln, welche an Salmiak erinnern.

Die gesättigte Lösung dieses Salzes, zur Hälfte mit Wasser verdünnt, ergab folgende Reactionen:

Mit $MgSO_4$, $NiCl_2$ und $CdSO_4$ werden keine Niederschläge weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Sieden erhalten.

Mit neutralem Chlorcalcium wird bei gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag erhalten, wohl aber beim Erwärmen. Der voluminöse Niederschlag ist nur in viel Wasser beim Erkalten löslich. Beim Abdampfen der Lösung erhält man eine krystallinische Kruste. Wir benutzten auch dieses schwer lösliche Salz zur Bereitung reiner Säure, als wir die letztere aus Suberon darstellten. — Mit $BaCl_2$ entsteht kein Niederschlag, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch unter Erwärmen. Beim Verdampfen der Lösungen werden Krystalle erhalten. Mit $ZnSO_4$ erhält man in der Kälte keinen Niederschlag, bei gelindem Erwärmen wird jedoch ein voluminöser, körnig-krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher beim Erkalten unlöslich bleibt. Dieser Niederschlag ist sehr schwer in kaltem Wasser und noch schwerer in warmem löslich.

$MnCl_2$ giebt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen erhält man eine Trübung. — Mit Alaun entsteht sogleich ein

[1]) Ber. 18, 3249.

Niederschlag; in schwachen Lösungen erhält man eine Trübung. — Mit Fe_2Cl_6 erhält man einen gelblich-rothen Niederschlag. Er löst sich vollständig beim Erwärmen in grossem Quantum Wasser. — Mit $CuSO_4$ ist der Niederschlag hellblau und locker; er setzt sich leicht nach dem Kochen ab. — Mit $HgCl_2$ entsteht selbst in sehr schwachen Lösungen eine Trübung, welche rasch wächst; nach dem Erwärmen erhält man einen pulverigen Niederschlag. — Mit essigsaurem Blei erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher sogar beim Erwärmen in grossem Quantum Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Essigsäure löst. — Mit $AgNO_3$ entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Reagens löslich ist, sich aber in viel siedendem Wasser nicht löst. Eine alkalische Lösung der Säure reducirt sehr schwache Lösungen von Uebermangansäure zu Mangansäure; die ersten Tropfen werden schneller als die letzten reducirt.

Vergleicht man diese Reactionen mit denen, welche Bischoff und Jausnicker für die Säure Hell's anführen, so bleibt kein Zweifel an deren Identität.

Dale und Schorlemmer, wie erwähnt, nahmen zuerst die Normalstructur dieser Säure an. v. Baeyer[1]) hält auf Grund der gleichen Schmelzpunkte der α-Pimelinsäure und einer anderen Säure von derselben Zusammensetzung, welche er aus Furonsäure erhalten hatte, die beiden Säuren für identisch, und indem er die Meinung von Dale und Schorlemmer über die Structur des Suberons annimmt, macht er darauf seine Schlüsse über die Structur der Furonsäure etc. und des Furfurols selbst. Dale und Schorlemmer[2]) ihrerseits nehmen in einer späteren Mittheilung die normale Structur für die α-Pimelinsäure an, auf Grund der v. Baeyer'schen Synthese dieser Säure aus Furfurol, und verlassen dabei ihre frühere Meinung über das Vorhandensein des Heptamethylenringes in dem Suberon.

Obgleich die Meinung dieser Chemiker sich als richtig erwiesen hat, so war es doch damals nur ein circulus vitiosus, und die Structur der α-Pimelinsäure konnte nicht als bewiesen

[1]) Ber. **10**, 1359.
[2]) Ann. Chem. **199**, 148.

angesehen werden, so dass Beilstein ganz richtig die Formel dieser Säure in seinem Handbuch mit einem Fragezeichen versieht.

Von anderen Isomeren der Pimelinsäure mit nahem Schmelzpunkt muss man auf die Butylmalonsäure, Schmelzpunkt 101,5°, hinweisen, die sich jedoch insofern scharf von der α-Pimelinsäure unterscheidet, dass sie bei 150° in Capronsäure und Kohlensäure zerfällt, indessen die α-Säure erst über 250° Veränderung erleidet. Eine der stereoisomeren symmetrischen Dimethylglutarsäuren hat auch einen nahen Schmelzpunkt, 102°—104°.

Da bis jetzt noch nicht alle Isomere der Pimelinsäure von anormaler Structur bekannt sind, so kann man, die bekannten Säuren in Betracht ziehend, nur behaupten, dass alle Pimelinsäuren von anormaler Structur von der α-Pimelinsäure verschieden sind. Mit der letzteren wird sich die von Lieben aus Chelidonsäure erhaltene Säure vielleicht als identisch erweisen. Was aber die synthetische Säure von Perkin anbetrifft, so wird die Gewinnung eines reinerem Präparats und die Bestimmung des Schmelzpunktes unter vollständig identischen Bedingungen wahrscheinlich seine Identität mit der α-Säure zeigen. Zur Lösung der Structurfrage benutzten wir ausser den angeführten Eigenschaften und Auseinandersetzungen noch eine physikalische Eigenschaft, welche, obwohl sie noch nicht als ein absolutes Kriterium betrachtet werden kann, doch zweifelsohne wichtige Angaben zur Aufklärung der Frage geben kann. Wir verstehen darunter die elektrische Leitfähigkeit in Wasserlösungen. Es ist bekannt, dass die Constante K für die wahren Homologen sich in bekannter Folge ändert.

Ostwald[1]) war der Erste, der für die α-Pimelinsäure K = 0,00357 bestimmte. Auf Grund dieser Grösse rechnet er diese Säure zu den normalen, obschon er dabei bemerkt, dass diese Constante etwas grösser ist, als es die Normalpimelinsäure fordert, was er durch ungenügende Reinheit seines Präparates erklärt. Er theilt weiter mit, dass die Säure aus der Laboratoriums-Sammlung entnommen sei, ohne die Art und Weise ihrer Darstellung und ihren Schmelzpunkt anzugeben.

[1]) Z. physik. Chem. 3, 283.

Späterhin benutzten Bischoff und Jausnicker[1]) die von Walden für die Hell'sche Säure erhaltene Grösse = 0,0031, um diese mit denen der Glutarsäure und Adipinsäure zu vergleichen; danach kommen sie zu der Ueberzeugung, dass Hell's Säure eine normale ist.

$$\mu\infty = 351 : K.$$

Für die Glutarsäure $CO_2H(CH_2)_3CO_2H = 0{,}00475$.
Für die Adipinsäure $CO_2H(CH_2)_4CO_2H = 0{,}00371$.
Für die Pimelinsäure $CO_2H(CH_2)_5CO_2H = 0{,}0031$.

Zelinsky hat später auf unsere Bitte für unser Präparat die Constante bestimmt und 0,00348 gefunden. Obwohl für die Pimelinsäure (besonders nach der Bestimmung von Zelinsky) eine solche Senkung der Constante, wie für die zwei vorhergehenden Homologen nicht beobachtet wird, so ändert sich doch das Bild, wenn wir dieser Reihe noch zwei folgende Säuren von normaler Structur anfügen.

Für die Korksäure $CO_2H(CH_2)_6CO_2H$ ist $K = 0{,}00258$.
Für die Sebacinsäure $CO_2H(CH_2)_7CO_2H$ ist $K = 0{,}00234$.

Hieraus ersehen wir, dass bei höheren Homologen die Differenz in den Constanten immer kleiner wird, und es ist möglich, dass bei der Beobachtung einer grösseren Gliederzahl derselben Reihe eine gewisse regelmässige Unterbrechung für die Werthe K gefunden werden kann. Jedenfalls muss man auf Grund von dem, was bis jetzt über die elektrische Leitfähigkeit bekannt ist, die α-Pimelinsäure als eine normale betrachten.

Welche Structur kommt nun dem Suberon zu? Ist es gemäss Dale's und Schorlemmer's Ansicht ein Derivat von Methylnaphten oder darf es als ein Keton des cyclischen Heptamethylens betrachtet werden? Diese Fragen konnten bis zur jüngsten Zeit nicht endgültig beantwortet werden, da die unbekannte Structur der α-Pimelinsäure im Wege stand. Da diese Seite der Frage jetzt genügend erhellt ist, so ergiebt sich die Erklärung ihrer Bildung natürlicherweise von selbst.

Sie entsteht aus Suberon durch die Spaltung der Ringsysteme da, wo ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom mit einem

[1]) Ber 23, 3407.

zweiten oxydirten Kohlenstoffatom verbunden war, und durch die weitere Oxydation dieser Atome zu Carboxylgruppen. Andererseits erklärt sich auf ebenso einfache Weise die Bildung des Suberons. Dank der normalen Structur der Korksäure, was aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der Synthese von Crum-Brown und Walker[1]), welche dieselbe bei der Elektrolyse von Glutarsäure erhielten, leicht hervorgeht.

Bei der Structur der Korksäure

$$\begin{array}{l} CH_2\overset{\beta}{-}CH_2\overset{\alpha}{-}CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

widerspricht der Uebergang zu der Formel von Dale und Schorlemmer

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CO \end{array}$$

der von uns längst angezeigten Regelmässigkeit, dass der Wasserstoff der α-Gruppe unter dem unmittelbaren Einflusse des Carboxyls, unter normalen Bedingungen leichter an der Reaction Theil nehmen kann, als der Wasserstoff der β-Gruppe.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen das spec. Gew. und der Siedepunkt von Suberan, C_7H_{14}. Diese beiden physikalischen Constanten sind ausserordentlich hoch für ein einfaches gesättigtes Molekül von cyclischer Structur. Das spec. Gew. bei $\frac{0°}{0°} = 0{,}8253$ übertrifft das spec. Gew. aller Naphtene bis zu den Dekanaphtenen (inclus.) und steht am nächsten dem spec. Gew. des Naphtens $C_{14}H_{18}$. Der Siedepunkt des Suberans steht dem des Paraoctonaphtens (nach einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung) sehr nahe. Diese physikalischen Eigenschaften weisen auf eine ganz besondere Structur des Moleküls hin, welche von dem Bau der Naphtene, d. h. der Hexamethylene verschieden ist. Dieselben Auseinandersetzungen sind auch für das Suberylen, C_7H_{12}, gültig.

Ich habe ausführlich alle diese Beweise, welche für die Heptamethylenstructur der Derivate des Suberons sprechen, angeführt, da es mir von grosser Wichtigkeit scheint, diese

[1]) Ann. Chem. **261**, 119.

Frage zu lösen, denn das Suberon ist ein leicht zugängliches wenn auch theures Material[1]) zur Erforschung dieser bis jetzt noch wenig bekannten Reihe der Derivate, welche, wie dies aus unseren Versuchen zu ersehen ist, einige ganz eigenthümliche Züge darbieten.

Untersuchung der Nebenprodukte.

Bei der Destillation des Kalksalzes der Suberinsäure erhält man ausser Suberon noch ein bedeutendes Quantum ölartiger Produkte von sehr hohem Siedepunkt, einen unbedeutenden Theil mit niedrigem Siedepunkte und viel Gas.

Die hochsiedenden Produkte waren nicht näher untersucht worden, doch ist es für deren Charakteristik nothwendig, zu bemerken, dass sie eine Substanz enthalten, deren durchdringender Geruch dem natürlichen Moschus sehr ähnlich ist.

Dale und Schorlemmer stellten die Behauptung auf, dass in den niedrig siedenden Fractionen Hexan enthalten sei, ohne irgendwelche Beweise anzuführen. Wir können diese Meinung nicht bestätigen. Das von allen Bereitungen des Suberons erhaltene niedrig siedende Produkt, im Ganzen ca. 30 Grm., war sorgfältig und vielfach dephlegmirt worden. Es wurden dabei kleine Fractionen von 75°—90°, 90°—105°, 105°—115°, 115°—130° erhalten. Der höher siedende Rest wurde in das Suberoxim übergeführt. Die Fractionen von 75° bis 115° reagirten stark mit Brom. Um die darin enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe abzuscheiden, wurden alle Destillate zusammen mit Brom gesättigt und das Produkt so lange mit Wasserdampf überdestillirt, bis das Destillat schwerer als Wasser wurde. Das erhaltene leichte Oel wurde von Neuem mit Wasserdampf fractionirt. Jetzt waren nur Spuren von Brom im Destillate bemerkbar, von dem das Produkt völlig durch Sieden über Natrium befreit wurde. Nach zwei Dephlegmationen wurde nur sehr wenig zwischen 72°—80° erhalten, die Hauptfraction, 80°—95°, hatte einen deutlichen Benzolgeruch, der Rest, über 95°, war unbedeutend. Nach

[1]) Nach den von mir gemachten Angaben über die Bereitung der Korksäure wird der Preis hoffentlich niedriger werden (Ber. 26, 3089).

Bearbeitung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ergaben alle Fractionen eine bedeutende Menge Dinitrobenzols, wobei nur eine sehr unbedeutende Schicht des nicht aufgelösten Kohlenwasserstoffs hinterblieb.

Die niedrig siedenden Nebenprodukte, ausser dem Gemisch von verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, bestehen folglich hauptsächlich aus Benzol. Das Hexan aber, wie es schon aus dem Siedepunkte des am niedrigsten siedenden Theils zu ersehen ist, fehlt vollständig.

Das Entstehen des Benzols verdient in diesem Falle besondere Aufmerksamkeit. Es ist kaum glaublich, dass es hier unter denselben Bedingungen entstanden war, wie es oft bei den pyrogenen Reactionen, bei hoher Temperatur stattfindet. Die Beobachtungen zeigten, dass gegen das Ende der Destillation, als die Temperatur bis zum Glühen des unteren Theils der Retorte gestiegen war, nur dichte, hochsiedende Produkte erhalten werden. Das lässt uns glauben, dass das Benzol sich in diesem Falle auf Grund derselben Ursachen bildet, in Folge deren das Suberyljodid beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure sich in ein Derivat von Toluol verwandelt.

Die gasförmigen Produkte, welche die Bildung des Suberons begleiten, geben keinen Niederschlag mit ammoniakalischer Silberlösung, doch werden sie theilweise von Brom absorbirt. Der übrige Theil, welcher gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, brennt mit heller Flamme ohne jeglichen Rauch. Wir erhielten beim Durchleiten der Gase durch Brom ein bedeutendes Quantum flüssiger Bromide. Lässt man das flüssige Bromid verdunsten, so kann man sich leicht überzeugen, dass dasselbe in der Lösung eine bedeutende Menge einer krystallinischen Substanz enthält, welche in Gestalt von silberglänzenden Schuppen hinterbleibt. Destillirt man die flüssigen Bromide unter gewöhnlichem Drucke, so hinterbleibt ein schmutziger Rest, der durch wiederholte Krystallisation schwer ohne grossen Verlust rein zu erhalten ist. Deswegen wurde die Destillation mit Wasserdampf so lange fortgeführt, bis sich im Kühler ein krystallinischer Absatz zeigte. Nach der Trennung vom Wasser und dem Trocknen im Exsiccator giebt der Rest beim Abpressen zwischen Papier eine krystallinische, etwas gefärbte Substanz. Zur Reinigung der letzteren

löst man sie in Aether auf und schüttelt mit einer Lösung von Aetznatron, das die färbenden Beimischungen leicht entzieht, und nach Abdestilliren des Aethers krystallisirt man die Substanz noch einige Male aus heissem Alkohol um. Rein krystallisirt dieses Produkt in Gestalt von weissen, glänzenden, beim Anfühlen fettigen Nadeln, welche schwer in kaltem Alkohol, etwas leichter in Aether löslich sind; sie können ohne Zersetzung mit Wasserdampf destillirt werden, doch gehen sie ziemlich schwer über. Ihr Schmelzpunkt ist 115°. Die Bestimmung des Broms ergab folgende Resultate.

0,3017 Grm. der Substanz gaben 0,6062 Grm. AgBr, entsprechend 85,43 % Br.

Den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach zeigte dieses Bromprodukt eine grosse Aehnlichkeit mit Tetrabromkrotonylen, $C_4H_6Br_4$, welches bei 114°—115° schmilzt, dieselbe krystallinische Form hat und 85,56 % Brom enthält. Dieses Bromid wurde von Caventou aus seinem Crotonylen erhalten[1]), später hat es Prunier[2]) in den Bromiden gefunden, welche man erhält, wenn die gasförmigen, bei hoher Temperatur entstehenden Zersetzungsprodukte des amerikanischen Benzins in Brom eingeleitet werden.

Dasselbe Bromid hat später Prunier auch synthetisch erhalten, indem er die Produkte, welche nach Berthelot beim Durchleiten eines Gemisches von Aethylen und Acetylen durch ein glühendes Rohr entstehen, durch Brom absorbirte.

Bei der Untersuchung der flüssigen Bromide ergab es sich, dass sie nach wiederholter Dephlegmation etwas von einer Substanz ausschieden, die dem Siedepunkte und dem spec. Gew. nach dem Aethylenbromid glich. Diese Fraction gab mit alkoholischer Kalilösung das Acetylen. Der Haupttheil der flüssigen Bromide aber destillirte von 132°—141°, d. h. in Grenzen der Siedepunkte von Aethylen- und Propylenbromid, hauptsächlich aber von 132°—135° und 136°—137,5°. Das war augenscheinlich ein Gemisch von beiden Bromiden, welches den früheren Beobachtungen von Friedel nach sich durch Fractioniren nicht trennen lässt. Von den Produkten mit einem

[1]) Compt. rend. **56**, 646 u. 712.
[2]) Ann. chim. [5] **11**, 112 u. 117

141° übersteigenden Siedepunkte war nur sehr wenig zurückgeblieben.

Bei dem Abschlusse dieser Untersuchung sowohl wie bei der Wiederholung einiger früheren Beobachtungen benutzte ich die Beihilfe von Frau Phomina-Joukowsky. Mit Verständniss und Interesse nahm sie an meinen Arbeiten den lebhaftesten Antheil, und ich erfülle die angenehme Pflicht, ihr meinen herzlichen Dank auszudrücken.

Nach dem Erscheinen der ersten Hälfte dieser Arbeit und, als die zweite zum Druck bereit war, erhielt ich den 275. Band von Liebigs Annalen mit den Arbeiten von Wislicenus und seinen Schülern über die Ringketone, wo unter anderen die Arbeit Mager's über die Constitution des Suberons vorkommt. Mager sollte es bekannt sein, dass wir eine Arbeit über die Derivate von Suberon vorgenommen haben und dass die Erklärung von dessen Structur für uns augenscheinlich von grosser Wichtigkeit sein sollte; hier kann auch die Unbekanntschaft mit der russischen Sprache nicht als Entschuldigung gelten, da die Anfangsresultate unserer Arbeit in den Comptes Rendus[1]) publicirt waren, und selbst Wislicenus in der Vorrede zu seinen Abhandlungen unsere Arbeit citirt; wir können noch hinzufügen, dass Mager's Arbeit mit anderen Arbeiten desselben Laboratoriums nur in entferntem Zusammenhange steht.

---

[1]) 110, 466.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVIII. Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie;

von

Ad. Claus.

Man wird es kaum nöthig haben, sich mit allen Details der Controverse, zu welcher die Hantzsch-V. Meyer'sche Theorie der sogen. Stereochemie des Stickstoffs in den letzten Jahren Veranlassung gewesen ist, im Einzelnen vertraut zu machen, vielmehr wird schon ein ganz allgemeiner Einblick in die ziemlich umfangreiche Literatur genügen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sich dieser Streit in seiner wissenschaftlichen Bedeutung entfernt nicht auf die Frage nach der Natur und nach den Isomerieverhältnissen der Oxime und ebenso wenig auf das Gebiet stereometrischer Betrachtungen beschränkt, sondern dass er ein viel weiter gehendes Interesse in Anspruch nimmt, insofern er direct in die wichtigste Grundlage unserer heutigen chemischen Begriffe und Anschauungen eingreift.

Freilich ist die bei der Einführung einer jeden sterischen Betrachtung in die Chemie zunächst liegende Frage:

> *in wie weit man den verschiedenen räumlichen Beziehungen, welche in bestimmt constituirten Molekülen für einzelne Bestandtheile ohne Aenderung ihrer structurchemischen Bindungsbeziehungen möglich erscheinen, eventuell einen Einfluss auf die Eigenschaften derartiger stereometrisch isomerer Modificationen einzuräumen hat,*

einer präcisen und principiellen Erörterung um ihrer selbst willen, so viel mir bekannt, noch niemals unterzogen worden, und wenn auch die ersten Anregungen zu räumlichen Betrachtungen und die ersten Versuche, solche in unsere Wissenschaft einzuführen, aus dem Bedürfniss hervorgingen, für gewisse Isomerieerscheinungen, zu deren Erklärung man die Structurtheorie nicht ausreichend fand, eine andere genügende

Erklärung zu gewinnen, so liess doch die Erkenntniss nicht allzu lange auf sich warten, dass es sich in den beregten Isomeriefällen auch gar nicht um die Verschiedenheit chemischer Eigenschaften, wie sie durch die verschiedene Structur isomerer Moleküle bedingt sind, handelt, sondern um Unterschiede rein physikalischer Natur, deren Interpretation als solche gar nicht zu den Aufgaben der Structurtheorie gehört. Vor Allem hat die zuerst und am besten entwickelte Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, die unzweifelhaft von allen derartigen Theorien die am sichersten fundirte und die am allgemeinsten anerkannte ist, schon allein durch die Bezeichnung: „Optische Isomerie" für die nach ihr auf stereometrische Verhältnisse zurückgeführte Isomerie, wenn auch genau genommen nur indirect, doch zur Genüge klar ausgedrückt, dass für die chemischen Eigenschaften auch der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen nur die structurelle Bindung der Bestandtheile maassgebend ist und dass die specielle räumliche Beziehung einzelner derselben — ob nach der einen oder der anderen Richtung — bei der principiellen Entscheidung über die chemischen Functionen und Reactionen nicht[1]) mit in Concurrenz tritt. — Aehnlich gestaltet sich die Sachlage auch für die Stereoisomerie durch Ringkohlenstoff[2]) im Hexamethylenring etc. Auch in diesem Fall handelt es sich, soweit bis jetzt bekannt, z. B. für die verschiedenen Modificationen der Hexahydroterephtalsäure, der Hexahydrophtalsäure, der Tri-Thiomethylen-Derivate etc. nur um physikalische Isomerie, und daher erwächst mit der Aufnahme dieser stereometrischen Anschauungen in unseren Gesichtskreis den bewährten Principien der Structurtheorie in ihrer allgemeinen Bedeutung und Giltigkeit durchaus keine Beschränkung, sondern im Gegentheil eher in gewissem Sinne eine Erweiterung.

Ein durchaus anderer, und zwar im Wesentlichen der entgegengesetzte Standpunkt in dieser, wie gesagt, das eigent-

[1]) Wie weit in stereoisomeren Formen eine chemische Eigenschaft betreffs ihres quantitativen Hervortretens beeinflusst erscheinen kann, das ist eine andere, für sich zu erörternde Frage.

[2]) Siehe dies. Journ. [2] 46, 552.

liche Fundament unserer heutigen structurchemischen Anschauungen treffenden Frage ist zuerst von V. Meyer in seiner ersten, freilich gar schnell wieder „erledigten", stereochemischen Theorie zur Erklärung der isomeren Benzildoxime eingenommen worden und hat dann später offenbar sowohl der Hantzsch-Werner'schen, wie der V. Meyer'schen Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs, wenigstens im Anfang gleicher Weise zu Grunde gelegen. — Selbstverständlich kann es nicht meine Absicht sein, auf die historische Entwicklung der Oximfrage, soweit es diese als solche betrifft, hier nochmals im einzelnen zurückzukommen, denn wohl kaum würde mich ein theoretischer Streit über diese Frage an und für sich als den einen Gegner gesehen haben, wenn nicht mit derselben von vorneherein und in geradezu apodiktischer Weise die Hypothese in Verbindung gebracht worden wäre,

„dass chemisch verschiedene Isomere doch zugleich auch structuridentisch sein könnten".

Wie ich, lediglich um dem Aufkommen einer solchen, ihre eigene Grundlage zerstörenden Lehre entgegenzutreten, und um die aus ihren Consequenzen zweifellos drohenden, heillosen Verwirrungen unserer Wissenschaft zu ersparen, seiner Zeit den Kampf gegen die Vertreter dieser Richtung in der sogenannten Stereochemie aufgenommen habe — so scheint es mir heute geboten, dem merkwürdigen, in seiner Art für den mit der Literatur vertrauten Leser auffallenden Aufsatz kritisch näher zu treten, welcher jüngst[1]) in der Chem.-Zeitung unter der Ueberschrift „Grundzüge der Stereochemie" von Prof. Victor Meyer veröffentlicht worden ist. Denn da es sich in demselben nicht sowohl um die persönlichen Ansichten des Verfassers handelt, sondern vielmehr, wie am Schluss ausdrücklich bemerkt ist, ein „Bild von dem heutigen Standpunkt der Stereochemie" gegeben sein soll, so wird eine kritische Beleuchtung dieses „Bildes" um so nothwendiger erscheinen müssen, als dasselbe, wie am Anfang ausdrücklich bemerkt ist, speciell zur Belehrung über die Fortschritte der

[1]) Chem. Zeitung 17, Nr. 101 S. 1869.

Wissenschaft für die, solchen Studien ferner stehenden Kreise der technischen Chemiker bestimmt ist.

Dazu kommt noch, dass Victor Meyer in diesem Aufsatz zum Theil durchaus nicht mehr für diejenigen Ansichten eintritt, welche man nach seinen früheren Abhandlungen (ich meine damit nicht seine erste stereochemische Theorie) noch für die von ihm vertretenen halten musste: dass er das Verdienst oder, richtiger gesagt, die Verantwortung für die Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs jetzt von sich abzulenken und sie vielmehr allein auf die Schultern von Hantzsch-Werner zu wälzen sucht, dass er, um nur ein Beispiel zu betonen, die für die ganze hier behandelte Frage so wichtige Reaction von der Entstehung chemisch verschiedener Säureamide aus den isomeren Modificationen der aromatischen asymmetrischen Ketoxime und die darauf basirte Configurationsbestimmung jetzt als „weniger durchsichtig und einwandsfrei" erklärt; und da zu alledem die Frage nach der chemischen Verschiedenheit der isomeren Oximmodificationen auch nicht mit einem Worte erwähnt wird, vielmehr über diesen Gegenstand in der ganzen Darstellung so stillschweigend hinweggegangen ist, als ob niemals und nicht gerade speciell von V. Meyer und Auwers der Nachweis von chemischer Isomerie als maassgebendes Merkmal für die Stereochemie des Stickstoffs verlangt und als ob überhaupt eine solche Frage niemals discutirt wäre, — so dürfte es wohl das angemessenste sein, aus der Oximcontroverse von den gerade dieses Thema betreffenden Stellen die wichtigsten und eclatantesten hier kurz zu recapituliren, einerseits um das in der Chem.-Zeitung gegebene Bild, soweit es die „Errungenschaften" der Forschungen auf dem Gebiete der Hantzsch-Meyer'schen Stereochemie des Stickstoffs darstellen soll, in seiner wahren Beleuchtung zu zeigen, und andererseits, um dem Leser Gelegenheit zu geben, sich selbst ein eignes Urtheil darüber zu bilden, warum wohl Victor Meyer diese jedenfalls interessanteste und ihrer wissenschaftlichen Bedeutung nach offenbar den Cardinalpunkt des ganzen Oximstreites repräsentirende Episode, wie aus seinem Gedächtniss zu verwischen, so auch möglichst der Kenntnissnahme in den ausgebreiteten Leserkreisen der Chem.-Zeitung vorzuenthalten bestrebt ist. — Ich für meine

Person aber kann entschieden nicht das entfernteste Interesse daran haben, den Antheil, welchen ich an der Entwicklung und Aufklärung dieser theoretischen Auffassungen gehabt habe, verschwiegen zu sehen, und habe noch weniger irgend eine Veranlassung, den Einfluss verdunkeln zu lassen, welchen thatsächlich meine Beweisführungen für die schliessliche Entscheidung der Streitfrage, besonders was die Wandlungen in den Anschauungen der Gegner anbetrifft, ausgeübt haben.

Mein erstes Eintreten[1]) in die Discussion über die Natur der isomeren Oxime datirt aus dem Sommer 1891, also aus einer Zeit, in der sich die Stereochemie des Stickstoffs bereits beider Theorien, sowohl der von Hantzsch-Werner, wie der von Auwers-Meyer aufgestellten, erfreute; und zwar wurde es veranlasst durch die immer wieder in den Vordergrund gestellte Behauptung:

> „die Structuridentität sei für die isomeren Benzyloxime mit vollster Sicherheit nachgewiesen und doch seien dieselben im echten Sinn chemisch-isomer".

Meinen in diesem ersten Aufsatz auf das eingehendste begründeten Ausführungen, „dass ein derartiger Beweis für die Structuridentität der genannten Isomeren durchaus nicht vorliege, dass vielmehr die von der Stereochemie gegebenen Interpretationen[2]) mit den Eigenschaften und den Beziehungen der einzelnen Benziloxime nicht einmal ungezwungen in Uebereinstimmung zu bringen seien, während sich andererseits die Isomerie der Benziloxime — unbeschadet der Uebereinstimmung der einzelnen Isomeren in ihren Entstehungs- und Zersetzungs-Reactionen — sehr wohl auf verschiedene Structur zurückführen und durch verschiedene Structurformeln zum Ausdruck bringen lasse", folgte eine Erwiderung[3]) von Auwers und V. Meyer, in welcher diese Chemiker über alle die Einwände, welche ich gegen ihre stereochemischen Interpretationen und besonders gegen deren Consequenzen mit ihren inneren Unwahrscheinlichkeiten erhoben hatte, einfach mit der Bemerkung hinweggehen[4]):

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 313. [2]) Das. S. 317 ff.
[3]) Ber. 24, 3267. [4]) Das. S. 3268.

„Man verkenne durchaus nicht, dass die zur Zeit in der Chemie zur Verwendung gelangenden stereochemischen Formeln noch zu manchem Bedenken Anlass bieten und dass man nicht immer in der Lage ist, mit ihrer Hülfe schon jetzt alle genetischen Beziehungen der in Frage kommenden Verbindungen in befriedigender Weise zu erklären!"

zum Schluss aber doch die alte Behauptung wiederholen:

„Sie betrachteten als wesentliches Ergebniss ihrer Untersuchungen den Nachweis, dass diese Verbindungen gleiche Structur besitzen. Die Isomerie derselben könne daher nur auf stereochemischem Wege zu erklären versucht werden."

Wesentlich durch diese, gering gesagt, leichte Art, sich über die Consequenzen einer vorgefassten Meinung hinwegzusetzen und die gegen dieselben sich erhebenden Bedenken einfach zu ignoriren, sah ich mich veranlasst, in meiner zweiten Abhandlung[1]) über die Oxime auf eine nähere Besprechung der vorher[2]) nur andeutungsweise erwähnten Consequenzen einzugehen, zu denen die Annahme von der stereochemischen Isomerie der Benziloxime nothwendig für die Structurlehre führen muss. Bei dieser zunächst allgemeinen Betrachtung über die Bedeutung, welche der Anwendung von räumlichen Vorstellungen in unserer Wissenschaft überhaupt beizumessen ist, wurde vor Allem betont, dass es dafür von der höchsten Wichtigkeit ist, wohl zu unterscheiden, ob es sich um rein physikalische Erscheinungen, oder um ausgesprochen chemische Reactionen handelt. So werthvoll und elegant zur Erklärung der sogenannten physikalischen, speciell der optischen Isomerieerscheinungen die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie der Stereoisomerie Jedermann erscheinen müsse und in der That auch allgemein gelte, — so wenig könne man das Gleiche von dem Versuch sagen, auch den Unterschied von, ihren chemischen Eigenschaften nach verschiedenen Isomeren nur aus den differenten räumlichen Beziehungen einzelner Bestandtheile der ihrer Structur nach identischen Moleküle erklären zu wollen. „Denn damit wäre direct und geradezu der Bruch mit dem ganzen Begriff von der chemischen Thätigkeit der Materie

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 1. [2]) Das. 44, 324.

ausgesprochen, wie dieser Begriff in den letzten drei Jahrzehnten allmählich sich entwickelt und in der Structurtheorie seinen berechtigten, streng wissenschaftlichen Ausdruck erhalten hat." — „In dieser Structurtheorie liegt aber" — so schliesse ich diese Erörterung — „unbestreitbar die logisch berechtigte Zusammenfassung einer derartigen Summe von thatsächlicher chemischer Erkenntniss vor, dass diejenigen Bestrebungen ein schwerer Vorwurf trifft, welche die stereochemische Theorie, auch soweit sie sich mit der Structurlehre in Widerspruch setzt, als unabweisbar und als unwiderleglich bewiesen hinstellen auf Grund von vereinzelten, im Verhältniss zur Masse des entgegenstehenden Materials geradezu dürftig erscheinenden, vor Allem aber noch nicht einmal genau, sicher und vollständig studirten Beobachtungen."

Auf diesen Vorwurf — und um jeder Möglichkeit einer etwaigen Verschiebung der eigentlichen Streitfrage vorzubeugen, sei hier nochmals ausdrücklich hervorgehoben, dass dieser Vorwurf ausschliesslich und allein nur denjenigen Bestrebungen gilt, welche „Structuridentität" und „im echten Sinn chemische Isomerie" mit einander in Einklang bringen wollen, d. h. welche auch bei Isomeren von principiell verschiedenartigen Reactionsfähigkeiten Structurgleichheit, wie sie die Stereoisomerie voraussetzt, für möglich erklären, — auf diesen Vorwurf haben die Vertreter der Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs direct niemals geantwortet und ebenso wenig ist von ihnen überhaupt die demselben zu Grunde liegende Frage im Zusammenhang und als solche für sich diskutirt worden. Es sind daher eigentlich nur gelegentliche Bemerkungen in den verschiedenen Veröffentlichungen über isomere Oxime u. a., auf die ich mich angewiesen sehe, um die Wirkungen und Erfolge meiner, unentwegt an allen Entwicklungsphasen und Wandlungen der bezeichneten stereochemischen Richtung geübten, Kritik zu constatiren.

Dass von Auwers und V. Meyer die Ansicht,

Isomere von gleicher chemischer Structur könnten doch zugleich auch in echtem Sinne chemisch verschieden sein,

von vorneherein ohne weitere Bedenken aus ihren Beobachtungen über die isomeren Benziloxime gefolgert und ange-

nommen ist, bedarf eigentlich wohl keines besonderen Nachweises mehr, das findet sich in allen den verschiedenen Abhandlungen[1]) über diesen Gegenstand aus den Jahren 1888 und 1889 wiederholt präcise und ganz unzweideutig ausgesprochen. — Und wenn allerdings damals zunächst zum Beweis für die echt chemische Isomerie der Benziloxime nur die eine Thatsache angeführt ist, „dass die isomeren Oxime auch isomere Esterarten liefern und dass aus diesen durch Verseifen in der Kälte wieder die ursprünglichen Isomeren erhalten werden," eine Thatsache, deren Beweiskraft in diesem Sinne man schon damals ebenso hätte in Zweifel ziehen können, wie sie heute wohl selbst von V. Meyer nicht mehr aufrecht erhalten werden kann[2]), so ist doch — abgesehen davon, dass bald nachher auch andere, die chemische Verschiedenheit gewisser isomerer Oxime unzweifelhaft beweisende Reactionen nachgewiesen worden sind, — an den citirten Stellen jedenfalls im Princip von Auwers und V. Meyer die Vereinbarkeit von chemischer Verschiedenheit mit Structurgleichheit deutlich und klar als unabweisliche und wichtigste Grundlage ihrer stereochemischen Theorie anerkannt worden. Dass andererseits die angezogenen Citate aus der Periode entnommen sind, in welcher die Isomerie der Benziloxime noch durch die sogenannte „erweiterte Stereochemie des Kohlenstoffs" erklärt werden sollte, in welcher also die erste Auwers-V. Meyer'sche Theorie der Oxime noch existirte, — ist für den hier verfolgten Zweck ohne jeden Belang: Denn ohne an den Principien und den Grundsätzen dieser ersten Theorie als solchen sonst irgend etwas zu ändern, setzt sowohl die Hantzsch-Werner'sche[3]), wie die Auwers-Meyer'sche[4]) neue Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs nur die sterischen Beziehungen des Stickstoffs an Stelle der des Kohlenstoffs, und speciell der Begriff der „stereochemischen Isomerie in dem oben gedeuteten Sinn" erschien offenbar bei diesem Theorienwechsel so feststehend und so selbstverständlich, dass von ihm dabei zunächst so gut wie gar nicht die Rede ist

[1]) Z. B. Ber. **21**, 790, 815, 3514; **22**, 538, 567, 707. — Vergl. auch K. Auwers, Habilitationsschrift, **1890**, S. 79 u. 120.

[2]) Siehe weiter unten.

[3]) Ber. **23**, 11 ff. Vergl. auch das. S. 600 ff. [4]) Das. S. 2404 ff.

und daher aus diesem Theil der Literatur auch schwerlich ein darauf bezüglicher präciser Ausdruck angeführt werden könnte.

Im Uebrigen scheint Hantzsch von vorneherein auf das consequente Einhalten bestimmter Principien überhaupt und eines bestimmten Princips in der hier discutirten Frage im besonderen wenig Gewicht gelegt und sich darob kaum Sorge gemacht zu haben. Denn so lange es ihm passt, erkennt er den Auwers-V. Meyer'schen Grundsatz an, „dass die isomeren Oxime trotz ihrer Structurgleichheit im echten Sinn chemisch verschieden sind," und obgleich gerade er (Hantzsch) an einer ganzen Reihe von Beispielen für die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone nachgewiesen hat, dass die isomeren Formen derselben sich zu verschiedenen Säureamiden von zweifellos verschiedener Structur umlagern, sagt er z. B. in einer gegen mich gerichteten Entgegnung wörtlich[1]):

> *„dass diese Oxime, welche nach Claus ganz abweichende Structur besitzen, zufolge aller Beobachtungen in allen Punkten wie structuridentische Verbindungen, d. i. nicht principiell sondern nur graduell verschieden reagiren."*

Noch deutlicher aber und vielleicht unmittelbarer hat sich dieser vollständige Mangel an Consequenz und Logik in den Hantzsch'schen stereochemischen Anschauungen schon vorher gezeigt bei Gelegenheit der von Hantzsch und Kraft[2]) veröffentlichten Mittheilung „Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen." — Hier ist geradezu gesagt[3]):

> „Die auch äusserlich sehr ähnlichen Produkte vom Schmelzpunkt 132° und 90° sind in Folge der Identität ihrer chemischen Reactionen structuridentische, d. h. raumisomere Hydrazone."

und zugleich wird die morphologische (?!) Uebereinstimmung der beiden Isomeren als sprechender Beleg hingestellt

> „für die Stereoformeln, denen zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen."

Diesen stereochemischen Entwicklungen, die hier wohl keines weiteren Commentars bedürfen, traten Auwers und

---

[1]) Ber. **25**, 1696. [2]) Das. **24**, 3511 ff. [3]) Das. S. 3527.

V. Meyer energisch in einem besonderen Aufsatz[1]) entgegen, in welchem sie damals noch — das war Ende December 1891, also kurz vor dem Erscheinen meiner zweiten oben citirten Abhandlung — klar und in unzweideutiger Weise es als ein selbstverständliches Postulat ihrer Theorie anerkannten:

> *„zuerst müsse nachgewiesen sein, dass chemische, und nicht physikalische Isomerie vorliegt, ehe dieselbe auf stereochemische Ursachen zurückzuführen sei!“*

Dieser deutlich hier wohl zum letzten Mal von Auwers und V. Meyer ausgesprochenen Ansicht gegenüber hatte ich in meinen nächsten Veröffentlichungen[2]) wiederholt Gelegenheit, im Einzelnen auszuführen, dass irgend ein nachgewiesener oder nachweisbarer Grund zur Annahme dieser, allen unseren sonstigen chemischen Anschauungen direct widersprechenden Hypothese nicht existirt, dass und in welcher Weise in allen den Fällen, in denen es sich um isomere Oxime mit wirklich chemisch verschiedenen Eigenschaften handelt, diese letzteren sich auch auf die Verschiedenheit in der Structur dieser isomeren Oxime zurückführen lassen, und namentlich dass, resp. wie die Entstehung von notorisch structurisomeren Säureamiden[3]) als Umlagerungsprodukten aus den isomeren Oximformen desselben asymmetrischen aromatischen Ketons nur auf Grund von Structurverschiedenheit dieser isomeren Oximformen in einfacher Weise abzuleiten ist; während es sich allein in solchen Fällen, in denen die isomeren Formen nicht in ihren chemischen Reactionsfähigkeiten Unterschiede zeigen, sondern nur in ihren physikalischen Eigenschaften oder in den physikalischen Eigenschaften ihrer Derivate Abweichungen erkennen lassen, um Stereoisomerie handeln kann. — Konnte daneben andererseits[4]) die oben angeführte Abfertigung, welche Auwers und V. Meyer den von Hantzsch entwickelten Auffassungen zu Theil werden liessen, schon als ein lehrreiches Beispiel benutzt werden, um zu zeigen, wie wenig man selbst unter den Hauptvertretern der Stickstoffstereochemie über den Begriff der sogenannten stereochemischen Isomerie mit sich einig und

---

[1]) Ber. **25**, 4226.

[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 380 ff. u. **46**, 34 ff. u. 546.

[3]) Das. **45**, 386; vergl. auch das. **47**, 150.

[4]) Das. **45**, 395.

klar war; so trat diese letztere Thatsache in geradezu überraschender Weise und noch viel prägnanter ziemlich genau ein Jahr später in Erscheinung bei Gelegenheit der Veröffentlichung einer zweiten Mittheilung[1]) aus dem Hantzsch'schen Laboratorium „Ueber Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen."

In dieser Publication schickt Hantzsch in einem besonderen einleitenden Artikel zunächst betreffs seiner ersten Veröffentlichung voraus:

> *„Die zu Gunsten seiner Auffassung sprechenden Erscheinungen seien allerdings damals noch nicht sehr zahlreich gewesen, so dass Auwers und V. Meyer mit Recht bemerken konnten, die Stereoisomerie dieser Substanzen sei noch nicht über allem Zweifel erhaben."*

und fährt dann fort:

> „Durch directe Fortführung der Versuche habe aber Hr. B. Overton den sicheren Beweis für die Stereoisomerie der betreffenden Hydrazone geliefert."

Sieht man sich näher nach diesem „sicheren Beweis" um, so lässt sich zunächst in dem allgemeinen Artikel Hantzsch's in Betreff der von Auwers und V. Meyer zur Feststellung von stereochemischer Isomerie verlangten Nachweise keine weitere Angabe finden als S. 10 der Ausspruch:

> *„Insbesondere verhalten sich die Isomeren chemisch fast völlig gleichartig;"*

während sich aus der Experimentaluntersuchung Overton's[2]) beim Durchstudiren der ausführlichen Beschreibung auf das klarste die Thatsache ergiebt:

> *dass für die isomeren Formen der beschriebenen Hydrazone auch nicht der geringste Unterschied in ihrem chemischen Verhalten aufgefunden werden konnte.*

Und wie gestaltet sich nun gegenüber diesem Thatbestand die Ansicht, resp. die Stellungnahme von Auwers und V. Meyer?

Sie können sich nicht genug beeilen, um in einer besonderen, dem Aufsatz Hantzsch's direct angehängten Nachschrift[3]) zu erklären:

---

[1]) Ber. 26, 9. [2]) Das. S. 18 ff. [3]) Das. S. 16.

„dass sie, wie schon früher mitgetheilt, ihre Auffassung der Oxime auch auf die analogen Hydrazone übertragen.“

und anstatt diesem, unter den beschriebenen Umständen gewiss mehr als unerwarteten, nach allem Vorausgehenden eigentlich unbegreiflichen Ausspruch irgend ein Wort der Aufklärung hinzuzufügen, scheint V. Meyer unverkennbar ein grösseres Gewicht darauf zu legen, „die Schreibweise für die Formeln der Hydrazone schärfer zu präcisiren.“

Wenn in der Kritik[1]), welche ich diesem für die Stickstoffstereochemie so ausserordentlich charakteristischen Vorgang unmittelbar folgen liess, das von V. Meyer dabei eingeschlagene Verfahren als eine verdeckte Abschwenkung aus seiner bis dahin in der Oximfrage eingenommenen Position bezeichnet ist, so hätte die Richtigkeit dieser Beurtheilung keine bessere und schlagendere Bestätigung erhalten können, als sie V. Meyer selbst durch seine neueste Darstellung der *„Grundzüge der Stereochemie“* in der Chemiker-Zeitung geboten hat; denn hier ist, namentlich soweit es sich um die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen handelt, die früher von Auwers und V. Meyer so energisch vertretene Grundlage ihrer stereochemischen Theorie:

„wonach chemische Isomerie die unbedingte Voraussetzung von stereochemischer Isomerie sein sollte,“

mit keinem Worte mehr erwähnt; diese Hypothese ist von V. Meyer jetzt offenbar und unzweideutig definitiv aufgegeben und damit ist die theoretische Streitfrage, um die es sich für mich überhaupt immer in erster Reihe gehandelt hat,

„ob chemische Verschiedenheit und Structurgleichheit mit einander vereinbar seien,“

ebenso unzweifelhaft zu meinen Gunsten entschieden.

Freilich dass es V. Meyer bei dieser Sachlage fertig gebracht hat, in seinem — wie er in der Einleituug selbst sagt — der Belehrung der technischen Chemiker über die „Fortschritte der Wissenschaft“ gewidmeten Artikel in der Chemiker-Zeitung auch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs speciell

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 268.

und im einzelnen" darzulegen, ohne dabei den für dieselbe entschieden wichtigsten und in allgemein wissenschaftlicher Beziehung jedenfalls bedeutendsten Fortschritt auch nur mit einer Silbe zu berühren, das ist wohl . . . — doch ich unterlasse hier jede weitere Kritik, denn gerade um sich über diesen Punkt unvoreingenommen ein Urtheil selbst bilden zu können, dazu sollte ja dieser historische Rückblick dem Leser Veranlassung und das nöthige Material an die Hand geben.

Dagegen darf nicht unterlassen werden zu betrachten, wie nun nach dieser neuesten Wandlung seiner theoretischen Anschauungen V. Meyer sich mit den alten experimentellen, so oft constatirten Beobachtungen und Erfahrungen in Betreff der Unterschiede abzufinden sucht, welche die isomeren Formen bestimmter Oximklassen in ihren chemischen Eigenschaften zeigen.

Was in dieser Hinsicht zunächst die noch von der ersten Auwers-V. Meyer'schen stereochemischen Theorie hervorgehobene Thatsache anbetrifft, dass die isomeren Formen der Benziloxime auch wieder isomere Ester liefern etc., so habe ich schon oben darauf hingewiesen, dass diese Erscheinung an und für sich so ohne Weiteres doch nicht als ein Beweis für „in echtem Sinne chemische Isomerie" anzusehen ist, und dass auch V. Meyer nach seinen neueren Aeusserungen wohl nicht mehr dieser Meinung sein dürfte. Denn wenn er gelegentlich seines Artikels in der Chemiker-Zeitung von den drei optisch isomeren Milchsäuren wörtlich sagt:

> *„Ausser dieser Verschiedenheit im optischen Verhalten der drei Säuren beobachtet man bei ihren Salzen gewisse Differenzen in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt; irgendwelcher Unterschied in ihrem chemischen Verhalten besteht nicht."*

so hat er damit das verschiedene Verhalten, welches die entsprechenden Salze der einzelnen isomeren Milchsäureformen in ihrer Krystallform etc. zeigen, ausdrücklich zu dem chemischen Verhalten der Milchsäure in Gegensatz gesetzt und selbstverständlich wird er das Nämliche auch für die Ester, und auch für die Ester stereoisomerer Oximformen gelten lassen müssen, so lange es sich dabei nur um bestimmte Unter-

schiede im Schmelzpunkt etc. handelt. — Im Uebrigen, wenn man einmal annimmt, dass die Verschiedenheit der isomeren Oxime allein durch die räumliche Beziehung des OH-Restes bedingt sei, dann lässt sich nicht einsehen, — wenigstens nicht ohne weitere Hypothesen, — warum nicht in den Salzen und in den Estern für den ONa-, OK- oder OCH_3-Rest dieselbe Möglichkeit zweier räumlicher Beziehungen natürlich mit correspondirender Verschiedenheit der Eigenschaften geblieben sein sollte? — Bei der Ueberführung zweier stereoisomerer Formen in Ester z. B. würde demnach der Vorgang der Esterbildung in principiell chemischem Sinn für beide als durchaus der nämliche erscheinen: Er könnte in Rücksicht auf die verschiedene physikalische Beschaffenheit der beiden Isomeren verschieden leicht für dieselben verlaufen, und — sofern bei der Ausführung des Processes Umlagerung der einen in die andere Form vermieden wird — würde er auch zu verschiedenen Produkten führen. Aber diese stereoisomeren Esterformen werden doch wieder nur in dem gleichen Sinn von einander verschieden zu erwarten sein, in welchem auch die isomeren Formen der Muttersubstanz zu einander Verschiedenheit zeigen. — Mit dieser Voraussetzung stimmen jedoch — wie ich das gleich in meiner ersten Abhandlung als Einwurf gegen die Stereoisomerie der Benziloxime betont habe — die über das Verhalten der isomeren Benziloxime gemachten Erfahrungen durchaus nicht überein. Die Schmelzpunktsbeziehungen z. B., welche die isomeren Oximmodificationen selbst zu einander zeigen, finden sich in den entsprechenden, ihnen zugehörigen und aus ihnen dargestellten isomeren Estern nicht in correspondirender Weise wieder, sondern im Gegentheil, aus dem isomeren Oxim mit dem höheren Schmelzpunkt wird allemal ein Ester erhalten, welcher niedriger schmilzt, als der Schmelzpunkt des isomeren Esters liegt, der seine Entstehung aus dem niedriger schmelzenden der isomeren Oxime herleitet. — Wie weit dieser letzteren Thatsache neben den anderen Gründen Gewicht beizulegen ist bei Entscheidung der Frage, ob die Isomerie der Benziloxime überhaupt als Stereoisomerie aufgefasst und erklärt werden kann, mag zunächst unerörtert bleiben, es genügt zuvörderst, die Sachlage selbst soweit klargelegt zu haben.

Wichtiger muss es dagegen jedenfalls für den hier verfolgten Zweck erscheinen, den Isomeriebeziehungen der Aldoxime näher zu treten und insbesondere die neuestens von V. Meyer denselben gegebene Deutung etwas genauer in Betracht zu ziehen. — Bisher galt es wohl allgemein als eine durch die experimentellen Daten festgestellte Thatsache, dass von den beiden isomeren Modificationen, in welchen bestimmte Aldoxime dargestellt werden können, jedesmal die eine, meist sehr leicht, unter Abgabe von Wasser in Nitril übergeht, während die andere als solche dieser Reaction nicht fähig ist. Als Beleg, dass dieser Meinung offenbar auch die Anhänger der Hantzsch-Werner'schen Stickstoffstereochemie waren, führe ich aus einer der neuesten experimentellen Arbeiten „Ueber die Configuration von Aldoximen" von Dollfus den folgenden Ausspruch[1]) wörtlich an:

„ . . . die syn-Configuration, die als solche allein in Nitril und Wasser zerfällt."

Und so viel ich weiss, hat früher auch V. Meyer immer diese Auffassung getheilt, wenigstens hat er ihr bislang, auch als sie von mir[2]) noch exacter ausgesprochen war, niemals widersprochen. — Erst in seiner neuesten, die „wesentlichsten Ergebnisse der stereochemischen Forschung, soweit sie als einigermassen gesichert angesehen werden dürfen," zusammenfassenden Abhandlung in der Chemiker-Zeitung[3]) scheint V. Meyer die bisherige Auffassung nicht mehr für genügend „gesichert" zu halten, denn mit den Worten:

„Aldoxime können durch Wasserentziehung in Nitrile verwandelt werden. Diese Reaction vollzieht sich bei stereoisomeren Aldoximen mit sehr ungleicher Leichtigkeit."

will er offenbar für die Reactionsfähigkeit der isomeren Aldoxime jeden principiellen chemischen Unterschied in Abrede stellen und die Verschiedenheit der beiden Modificationen nur auf ein mehr oder weniger leichtes Eintreten der für beide Isomere als solche möglichen Wasserabspaltung zurückführen.[4]) — Irgend eine experimentelle Thatsache zur

[1]) Ber. 25, 1914.
[2]) Dies. Journ. [2] 46, 556.
[3]) A. a. O. S. 1875.
[4]) Vergl. dies. Journ. [2] 46, 555.

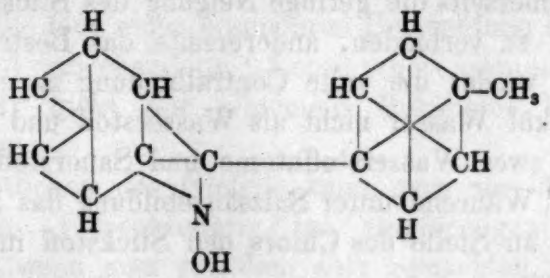
Motivirung dieser neuen Anschauung ist von V. Meyer ebenso wenig angegeben worden, wie eine solche überhaupt zu erwarten sein dürfte, — und so kann es sich denn wohl nur darum gehandelt haben, den von mir geltend gemachten Einwurf betreffs der ausgesprochen chemischen Verschiedenheit in den Eigenschaften der isomeren Aldoxime zu umgehen und dadurch event. für die letzteren die Möglichkeit der Stereoisomerie zu retten.

Uebrigens wird sich diese neue von V. Meyer ausgesprochene Auffassung auf experimentellem Weg direct wohl kaum einem Versuch zu seiner Widerlegung ausgesetzt sehen, denn für alle Fälle, in denen bis jetzt aus beiden isomeren Modificationen — aus der einen leicht, aus der andern schwerer und erst durch Erhitzen — das Nitril dargestellt werden konnte, oder etwa in Zukunft noch dargestellt werden sollte, wird es sich ebenso wenig beweisen lassen, dass dabei die scheinbar schwerer sich zersetzende Modification zuerst in die andere Modification übergegangen ist, wie umgekehrt, dass eine solche Umlagerung vor dem Zerfall in Wasser und Nitril nicht stattgefunden habe. — Solange sich aber bezüglich der isomeren Aldoxim-Modificationen überhaupt noch die Ansicht verfechten lässt, dass die Fähigkeit unter Wasserabspaltung in Nitril überzugehen beiden als solchen, nur nicht in gleichem, sondern in verschiedenem Grad zukomme, — solange wird sich auch gegen die Zurückführung dieser nur graduellen Verschiedenheit auf Stereoisomerie nichts Entscheidendes einwenden lassen.

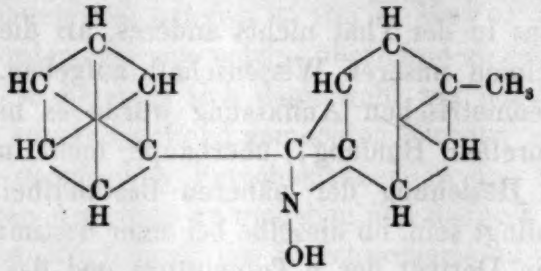
Wesentlich anders verhält sich dagegen die Sachlage für die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone.

Diese Oxime werden in zwei isomeren Modificationen erhalten, die sich nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch den verschiedenen Grad ihrer Reactionsfähigkeit unterscheiden, sondern die sich in ausgesprochen chemischem Sinn verschieden verhalten, insofern aus ihnen unter dem Einfluss derselben Reagentien zwei verschiedene, und zwar zweifellos structurverschiedene Säureamide als isomere Umlagerungsprodukte erzeugt werden. So lagert sich z. B. von den beiden Oximformen, welche das p-Tolyl-phenyl-Keton bildet, die eine zu p-Toluyl-anilid, die andere dagegen zu Benzoyl-p-toluid um. — Hat man versucht, die Isomerie auch dieser Oxime trotzdem als Stereoisomerie zu erklären,

so heisst das in der That nichts anderes, als die altbewährten Grundprincipien unserer Wissenschaft aufgeben. Denn nach dieser stereometrischen Auffassung würde es nicht mehr von der structurellen Bindung, überhaupt nicht mehr von der chemischen Beziehung der näheren Bestandtheile einer Verbindung bedingt sein, ob dieselbe bei einer bestimmten Reaction entweder ein Derivat der p-Toluylsäure und des Anilins, oder ein solches der Benzoësäure und des p-Toluidins liefert, sondern nach dieser neuen Hypothese würde ein und dieselbe Verbindung als solche beide Arten von Derivaten zu bilden vermögen, und es würde nur von dem Zufall der räumlichen Lage eines chemisch in derselben Bindung befindlichen Bestandtheiles abhängen sollen, ob bei derselben Reaction aus demselben chemischen Molekül das eine Mal das Anilinderivat der p-Toluylsäure, das andere Mal das p-Toluidinderivat der Benzoësäure entsteht. — Lässt sich aber in diesem Falle die Anerkennung der Thatsache, dass die zwei Oximmodificationen durch dieselbe Reaction in zwei chemisch verschiedene isomere Produkte übergeführt werden, wie wir sie sonst nur aus structurverschiedenen Molekülen hervorgehen sehen, durch keine andere Auffassung des Vorgangs umgehen, so muss sich der Gedanke nahe legen, dass schon in diesen Oximmodificationen selbst structurisomere Verbindungen vorliegen, in denen bereits ein Zusammenhang des Oximstickstoffs mit einem der aromatischen Ketonreste, und zwar für die eine Modification mit dem Phenyl-, für die andere mit dem Tolyl-Rest zu constatiren ist, entsprechend der Structur des bei der Umlagerung aus ihr entstehenden Säureamids. — Zur Interpretation dieser Anschauung muss man einen Bindungsaustausch zwischen dem betreffenden aromatischen Kern und dem Oximrest annehmen, wie er in den folgenden Structurformeln seinen Ausdruck findet:

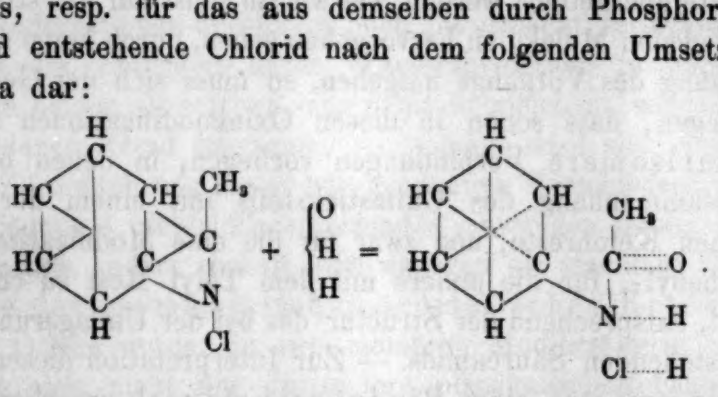


giebt: p. Toluyl-Anilid;



giebt: Benzoyl-p-Toluid.

Mit dieser Auffassung[1]) ist aber zugleich nicht nur eine einfache Erklärung für die Thatsachen gefunden, dass die Oxime der gemischten fettaromatischen Ketone trotz ihrer asymmetrischen Structur nur in einer Modification existiren und demgemäss auch bei der Umlagerung immer nur das ihnen entsprechende Fettsäure-Anilid entstehen lassen; sondern auch die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung kann nach dieser Auffassung[1]) durchaus nicht mehr so auffallend erscheinen und ebenso wenig als „keineswegs aufgeklärt" bezeichnet werden. Denn sie stellt sich z. B. für das Oxim des Methyl-phenyl-Ketons, resp. für das aus demselben durch Phosphorpentachlorid entstehende Chlorid nach dem folgenden Umsetzungsschema dar:



Das heisst: bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid wird unter Salzsäurebildung nicht einfach das Oxim regenerirt, sondern einerseits die geringe Neigung des Stickstoffs, sich mit Hydroxyl zu verbinden, andererseits das Bestreben des Benzolkerns, wieder die volle Centralbindung zu erhalten, lassen das Molekül Wasser nicht als Wasserstoff und Hydroxyl, sondern als zwei Wasserstoffatome und Sauerstoff zur Wirkung kommen. Während unter Salzsäurebildung das zweite Wasserstoffatom an Stelle des Chlors den Stickstoff in seiner dritten

[1]) Dies. Journ. 45, 386 ff. Das. 47, 150.

Valenz sättigt, bindet das Sauerstoffatom den Oximkohlenstoff, löst damit die zweifache Verbindung desselben mit dem Benzolkern ganz auf und ermöglicht so in dem letzteren die Schliessung der vollen Centralbindung.

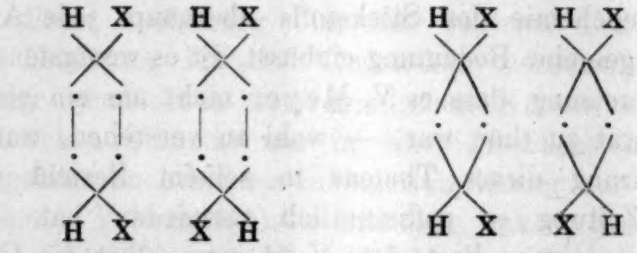
Allerdings muss mit den im Vorstehenden ausgeführten Betrachtungen für diese Klasse von isomeren Ketoximen die Annahme von Stereoisomerie absolut ausgeschlossen erscheinen und, insofern damit eigentlich die ganze Stereochemie des Stickstoffs überhaupt jede Aussicht auf eine allgemeine Bedeutung einbüsst, ist es wenigstens unter der Voraussetzung, dass es V. Meyer nicht um ein gewissenhaftes Referat zu thun war, — wohl zu verstehen, warum er jede Berührung dieses Themas in seinem Bericht in der Chemiker-Zeitung so geflissentlich vermieden hat. — Im Uebrigen, wenn man liest, dass V. Meyer selbst die Configurationsbestimmung der Ketoxime — und die würde doch eigentlich für die ganze stereochemische Definition der Ketoxime die einzige Grundlage bilden müssen, — jetzt als noch „weniger durchsichtig und einwandsfrei" wie die der Aldoxime kennzeichnet, und dass er das Wesen der Beckmann'schen Umlagerung für die stereochemischen Begriffe als „noch keineswegs aufgeklärt" bezeichnet, so dass „alle daraus gezogenen Schlüsse nur unsicherer Natur sind," — dann wird man sich doch fragen müssen, welches sind denn nun eigentlich „die Grundlinien seiner Theorie," von denen er sagt, dass sie „als einigermassen gesichert angesehen werden dürften?"

Ueber die anderen Theile von V. Meyer's Artikel „Ueber die Grundzüge der Stereochemie" in der Chemiker-Zeitung kann ich im Allgemeinen kurz hinweggehen. Es sind nur noch einige Punkte, die hier einer besonderen Beleuchtung bedürfen.

Die unter 1 abgehandelte „Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom" giebt nur allgemein Bekanntes und Anerkanntes wieder.

Im Wesentlichen das Gleiche kann man von der unter 3 besprochenen „Stereoisomerie bei ringförmigen Verbindungen" sagen, wenn man von dem dort gemachten, geradezu unqualificirbaren Versuch absieht, (S. 1873) das „Entsprechende

in der Isomerie zweier Aethylenverbindungen und der Isomerie der beiden Modificationen der Hexahydroterephtalsäure" dadurch darzustellen, dass „man sich in den Formeln der letzteren den Ring in die Länge gezogen denkt und die entstehenden Bilder mit den ähnlich gezeichneten(?) Formeln z. B. der Fumar- und Maleïnsäure vergleicht, deren doppelte Bindung man auch als eine Art Ring auffassen kann"



Hexahydroterephtalsäure

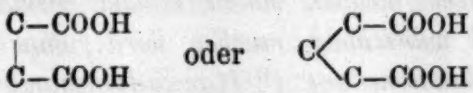
Zu was für schiefen Anschauungen und Begriffen derartige Formelspielereien aber führen müssen, wird jeder ohne Weiteres verstehen, wenn er bei etwas genauerer Betrachtung dieser Bilder zu dem Resultat kommt, dass in den beiden, in die Länge gezogenen Ringen der Formeln links jedesmal die Schnittpunkte der gekreuzten Linien und die vier Punkte je ein Kohlenstoffatom bedeuten, in den Formeln rechts dagegen entweder die Schnittpunkte der sich kreuzenden Linien, oder die Punkte Nichts darstellen sollen.

Dass zwischen die beiden Kapitel 1 und 3, welche, wie gesagt, so ziemlich Alles über Stereoisomerie enthalten, was man als allgemein anerkannt bezeichnen kann, versucht ist, sub 2 „die Stereoisomerie bei Aethylenverbindungen," die doch auf ganz anderen Voraussetzungen beruht, und von der ich eben einen Blüthentrieb vorgeführt habe, gewissermassen als gleichberechtigt einzuschmuggeln, das ist für die ganze Darstellungsart des Verfassers ausserordentlich charakteristisch. Und in dieser Hinsicht nicht weniger bemerkenswerth ist die auffallende Erscheinung, dass bei den wiederholten Speculationen über die Anhydrid-Bildung zweibasischer Säuren Victor Meyer gerade die zweifellos wichtigste neuere Thatsache zu

erwähnen consequent vergessen hat, nämlich die von A. von Baeyer[1]) festgestellte Thatsache:

> dass auch von den stereoisomeren Hydrophtalsäuren, sowohl von den cis-, wie von den trans-Formen, die entsprechenden (stereo?) isomeren Anhydride existiren.

Nach dieser Erfahrung ist und bleibt daher für die Fähigkeit eines Moleküls, ein inneres Anhydrid zu bilden, in Betreff der principiellen Frage, ob oder ob nicht, allein und ausschliesslich die chemische Bindungsbeziehung der betreffenden Hydroxylreste der entscheidende Factor; durch Unterschiede in der räumlichen Lagerung, welche für die letzteren dabei event. möglich sind, wird nur ein untergeordneter, das leichtere oder weniger leichte Eintreten der Reaction etc. betreffender Einfluss ausgeübt. Und die von V. Meyer (S. 1874) ausgesprochene Behauptung, die Erscheinung, dass Anhydride nur aus solchen zweibasischen Säuren entstehen, welche die Gruppe:



enthalten, würde „nur durch räumliche Betrachtungen verständlich“ und sei durch die „besonders günstigen Spannungsverhältnisse“ der entstehenden Anhydridringe bedingt, muss doch gegenüber dem Factum, dass auch die Anhydride der trans-Hydrophtalsäuren existiren, recht problematisch erscheinen.

Würde der aus all dem Gesagten sich ergebende Totaleindruck, dass die Stereochemie der Hantzsch-Meyer'schen Richtung gegenwärtig der Hauptsache nach abgewirthschaftet hat, noch einer besonderen Bestätigung bedürfen, so liesse sich eine solche kaum drastischer denken, als sie V. Meyer in dem Schluss seiner Abhandlung selbst gegeben hat, für welchen er nichts Besseres als die neuesten Phantasien Werner's zu finden wusste, um sein „Bild von dem heutigen Standpunkt der Stereochemie“ zur würdigen Vollendung zu bringen.

Freiburg, Anfang April 1894.

[1]) Ann. Chem. 269, 161.

CXXXIX. Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodoverbindungen;

von

C. Willgerodt.

In den Berl. Berichten (26, 2118) veröffentlichte Hr. V. Meyer einen Artikel, betitelt: „Herrn C. Willgerodt zur Antwort.“[1]) — Bestimmter Umstände halber vermochte ich diese Schrift erst lange Zeit nach ihrem Erscheinen zu lesen und wusste nun in der That nicht, ob ich mich mehr über die Ueberschrift oder den Inhalt derselben wundern sollte.

Der Schluss dieser Abandlung (S. 2121):

„Von nun ab werde ich schlechtweg gemäss dem mir zustehenden Rechte handeln, d. h. ich werde das gesammte von mir erschlossene Gebiet, soweit es der Verlauf meiner Arbeiten irgend wünschbar machen wird, ohne Einschränkung oder Rücksichtnahme auf Willgerodt behandeln“

belehrt Jedermann klar und deutlich: V. Meyer, der Erfinder der sogenannten „o-Jodosobenzoësäure“, hatte die Absicht, sich meiner Jodoso- und Jodoverbindungen zu bemächtigen, und er hat in der That diesen Vorsatz bereits ausgeführt.[2])

---

[1]) Sollte diese Abhandlung V. Meyer's der Publicationscommission der „Berichte“ zur Beurtheilung vorgelegen haben, dann wäre nicht daran zu zweifeln, dass die Commission jene Arbeit nicht nur für „kurz“ und „sachlich“ genug befunden, sondern dass sie auch die „persönlichen Bemerkungen“ V. Meyer's, die gegen mich gerichtet sind, für „zulässig“ gehalten hat, um in den Berichten abgedruckt zu werden. — Sollte dagegen die Publications-Commission an der Aufnahme jenes Artikels in der Form, in der er zur Veröffentlichung gelangte, unschuldig sein, so würde die Verantwortung dafür den Herrn Redacteur oder seinen Vertreter treffen. — Nach meiner Auffassung ist V. Meyer's Abhandlung weder „kurz“ noch „sachlich“ gehalten, überdies enthält sie persönliche Bemerkungen, die „unzulässig“ sind, um in den Berichten zum Abdruck zu gelangen.

Wie konnte das einer einsichtsvollen und gerechten Redaction der Berichte entgehen?

[2]) Ber. 27, 426 u. 502.

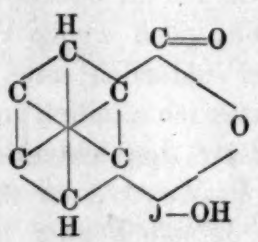
Die soeben citirten Schlussworte sind ein offenes Bekenntniss, das versteckt die wahre Ueberschrift jener Publication enthält, die nur heissen kann: *Die Annexion von Willgerodt's Jodoso- und Jodoverbindungen durch V. Meyer.*

Von welcher Art das Recht V. Meyer's ist, sich meine Forschungen auf diesem neuen Gebiete anzueignen, geht aus seiner ersten Abhandlung über die „o-Jodosobenzoësäure"[1]), sowie aus einem Briefe hervor, den derselbe am 2. Oktober 1892 an mich geschrieben hat. — In seiner ersten Schrift über „o-Jodosobenzoësäure" gedenkt Hr. V. Meyer mit keinem Worte meines Phenyljodidchlorides, worüber ich schon auf der Naturforscherversammlung zu Strassburg im Jahre 1885 Vortrag gehalten und im Jahre 1886 in dies. Journ.[2]) publicirt hatte. — Diese auffallende Thatsache war wohl der Hauptgrund, weshalb ich an V. Meyer schrieb: ich wollte ihn auf die nahe Verwandtschaft der Jodidchloride und der Jodosoverbindungen aufmerksam machen. Auf meinen Brief berichtete mir Hr. V. Meyer: . . . „Ihre Abhandlung über die Jodidchloride hatte ich seiner Zeit mit grossem Interesse gelesen und bin selbstverständlich völlig damit einverstanden, dass Sie versuchen, dieselben in die Jodosoverbindungen zu verwandeln. Ich meinerseits habe, da ich die Jodosoverbindungen erst kurz vor den Ferien auffand, noch wenig Versuche mit denselben angestellt, werde aber natürlich auch ihr Verhalten gegen PCl_5 studiren (dies hatte ich nämlich vorgeschlagen) und halte es für möglich, dass dabei Jodidchloride gebildet werden." — Es ist somit evident: V. Meyer, der nach seiner Aussage die Jodidchloride kannte, derselben aber in seiner Schrift nicht erwähnte, hatte vor meinem Schreiben vom 26. September 1892 gar keine Ahnung von dem Zusammenhange der Jodidchloride und der Jodosoverbindungen; denn ein zweiter Grund, der V. Meyer geleitet haben könnte — meine bereits auf diesem Gebiete gemachten Forschungen zu ignoriren — ist vollständig ausgeschlossen. — Um der Wahrheit die Ehre zu geben, unterlasse ich es nicht darauf hinzuweisen, welches Verdienst Hr. V. Meyer an der Auffindung meiner Jodoso-

[1]) Ber. **25**, 2632.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 154.

verbindungen hat: der Ausdruck „**Jodoso**"-benzoësäure veranlasste mich, die Verarbeitung der Jodidchloride früher wieder in Angriff zu nehmen, als dies wohl geschehen wäre, wenn V. Meyer jenes Wort nicht gebraucht hätte.

Das ist nun aber auch Alles, was ich V. Meyer zugestehen kann. — Die Entdeckung meiner Jodoso- und Jodoverbindungen darf sich also V. Meyer durchaus nicht auf sein Conto schreiben, diese Verbindungen fallen keineswegs auf das von ihm erschlossene Gebiet. V. Meyer hat seine sogenannten „Jodosoverbindungen" durch Oxydation von aromatischen Carbonsäuren erhalten; ich dagegen habe die einfachen Jodosokörper durch Umsetzung der von mir aufgefundenen Jodidchloride dargestellt und darf somit nicht nur die Jodidchloride, sondern auch die daraus zu gewinnenden wirklichen Jodosoverbindungen als Körper betrachten, die auf das mir zu Recht zustehende Gebiet fallen. — Durch V. Meyer's und meine Forschungen — auf die ich später zurückkommen werde — hat sich wohl mit Sicherheit ergeben, dass in der sogenannten „o-Jodosobenzoësäure" gar keine wahre Jodosogruppe, $\prec\!\!-J:O$, vorhanden ist, dass dieser Säure also nicht die Formel $H_4C_6(JO)CO_2H$ zukommt, dass ihr vielmehr die folgende Structur



gebührt.

Ich darf es somit nicht unterlassen, an diesem Orte zu constatiren, dass von mir nicht nur die erste Jodo-, sondern auch die erste einfache Jodosoverbindung, repräsentirt durch das Jodosobenzol, $H_5C_6.J:O$, dargestellt worden ist; V. Meyer aber ist es nicht gelungen, Jodbenzol durch Oxydation in Jodosobenzol überzuführen. — Aus dem Vorstehenden dürfte sich somit unverkennbar ergeben, wie viel man von dem „Rechte", das sich V. Meyer angemasst, zu halten hat. — Vollständig charakterisirt wird die V. Meyer'sche Auffassung indessen dadurch, dass er sich nicht gescheut hat, *die Farbwerke*, *vor-*

mals Meister, Lucius und Brüning, zu veranlassen[1]), *das Patent*[2]) *71346 zu nehmen. Auf Grund dieses Patentes wird die „o-Jodosobenzoësäure" aus dem Jodidchlorid, gewonnen nach meiner Methode, dargestellt.*

Mein gutes Recht ist und bleibt es, die von mir entdeckten und erzeugbaren Jodidchloride ganz nach meinem Belieben zu verarbeiten, und es war von mir gewiss ein nicht zu verkennender Akt der Courtoisie, dass ich mich überhaupt über diesen Gegenstand mit V. Meyer brieflich ins Einvernehmen setzte und seiner in meiner ersten Abhandlung lobend gedachte.[3])

Eine solche Höflichkeit, wie sie V. Meyer von meiner Seite zu Theil geworden ist, erheischte ein collegiales Entgegenkommen seinerseits; wenngleich er sich nun aber auch eines solchen rühmt, so liegt die Sache doch wesentlich anders. Ein collegiales Entgegenkommen wäre es von V. Meyer gewesen, wenn er mich brieflich auf meine Fehler aufmerksam gemacht hätte — ich hätte ihm alsdann zur Antwort gegeben, dass dieselben von mir bereits erkannt worden seien und in Bälde durch eine Publication von mir berichtigt werden würden — statt eines solchen collegialen Entgegenkommens sind von V. Meyer zwei Artikel[4]) erschienen, in denen er sich alle Mühe giebt, meine Forschungen herunterzuziehen und glauben zu machen, dass er die Darstellung des Jodosobenzols wesentlich verbessert habe und anderes mehr.

Meine wissenschaftlich gehaltene Vertheidigung[5]) gegen den ersten Angriff Meyer's, worin ich ihm nachweisen musste, dass er den Charakter und bestimmte Eigenschaften meiner Jodoso- und Jodoverbindungen trotz meiner Veröffentlichungen immer noch nicht erfasst habe, wagt derselbe als ein „unangemessenes persönliches Verhalten" zu kennzeichnen. — Sein ganz unberechtigtes Eingreifen in meine Arbeiten sucht er folgendermassen zu vertheidigen: *Mein (V. Meyer's) collegiales Entgegenkommen*[6]) *hat mir Willgerodt noch besonders da-*

---

[1]) Es wurde mir dies von den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning brieflich bestätigt.

[2]) Ber. **27**, Patente, 55.

[3]) Das. **25**, 3502.

[4]) Das. **26**, 1354 u. 2118.

[5]) Das. S. 1802.

[6]) Das. **26**, 1307.

durch gelohnt, dass er eine Reihe unfertiger und oberflächlicher Beobachtungen über Jodoso- und Jodobenzol in überhasteter Weise zur Publication brachte, welche ein völlig falsches Bild des von mir aufgefundenen Gebietes entwerfen."

Es ist dies eine Behauptung, gegen die ich Protest erhebe. Ich habe nicht nur die Jodoso- und Jodoverbindungen als solche richtig erkannt, sondern ich habe auch den Charakter derselben und zum grössten Theile auch die Eigenschaften dieser Körper ganz unabhängig von Meyer richtig festgestellt. Nur wenige kleine Versehen, die mir anfänglich begegnet sind, habe ich und zwar selbständig berichtigen müssen; mit dieser Arbeit bin ich aber V. Meyer noch zuvorgekommen. — Die obigen, unliebsamen Aeusserungen V. Meyer's veranlassen mich hier zu constatiren: *Durch meine bisherigen Publicationen über wahre Jodoso- und Jodoverbindungen ist ein wahrheitsgetreues und treffendes Bild derselben von mir entworfen worden.*

Nun muss ich aber noch hinzufügen: jeder Naturforscher weiss, dass jeder chemische Körper seine Entwicklungsgeschichte hat, und dies ist selbstverständlich nicht nur mit meinem Jodoso- und Jodobenzol, sondern auch mit V. Meyer's sogenannter „o-Jodosobenzoësäure," deren Charakter er bis auf den heutigen Tag noch nicht vollkommen eruirt hat, der Fall. Die „o-Jodosobenzoësäure" oder das o-Hydroxyjodbenzoat, wie diese Verbindung von nun an richtig genannt werden soll, ist nicht nur eine schwache Säure, sondern auch eine schwache Base; denn sie vermag mit einigen Säuren Salze zu bilden. — Es kann mir nicht in den Sinn kommen, Gleiches mit Gleichem zu vergelten und Hrn. V. Meyer zuzurufen: Sie haben „unfertige" und „oberflächliche" Beobachtungen in „überhasteter" Weise zur Publication gebracht, welche ein „völlig falsches Bild" der von mir und Ihnen aufgefundenen Jodosoverbindungen entwerfen! Eine solche Ausdrucksweise würde ich für uncollegialisch halten. Ich wiederhole nur: V. Meyer hat die Forschungen über das o-Hydroxyjodbenzoat nicht in kurzer Zeit abschliessen können, auch dieser Körper hat seine Entwicklungsgeschichte.

Was nun die Correctionen, die V. Meyer meinen Arbeiten angedeihen lässt, anbetrifft, so werden dieselben von ihm eingetheilt in Correctionen „der älteren falschen An-

gaben" und in Correction „der neuen Behauptung in der Willgerodt'schen Polemik, welche nicht minder falsch ist, als die älteren."

Nachdem V. Meyer gleich anfangs auf Seite 2118 gedachter Schrift hervorgehoben hat: „Die Polemik, welche Hr. Willgerodt gegen mich richtet, bedarf nur bezüglich des Neuen, das sie enthält, einer besonderen Widerlegung", beginnt er sofort „meine älteren falschen Angaben" nochmals „kurz" zu berühren, indem er darüber eine fast $1^1/_2$ Seiten lange Kritik in kleingedruckter Schrift abfasst. Bezeichnend für dieselbe ist es, dass Hr. V. Meyer vor derselben das Zugeständniss machen muss, dass ich schon „vor" ihm meine „experimentellen Fehler" in allen Stücken erkannt und berichtigt habe. Diese Angabe V. Meyer's ist wirklich richtig und ich habe nur noch hervorzuheben, dass die Verbesserung meiner Fehler nur auf Grund experimenteller Arbeiten erfolgen konnte — Herr V. Meyer weiss dies genau — und dennoch lässt er sich zu der ganz unhaltbaren Behauptung hinreissen: ich habe „meine experimentellen Fehler auf dialectischem Wege aus der Welt zu schaffen gesucht." — Ich habe einer solchen Kampfesweise kein Wort hinzuzufügen und will nur darauf aufmerksam machen, dass Herr V. Meyer durch das obige Geständniss selbst den Beweis geliefert hat, dass seine Arbeit über Jodoso- und Jodobenzol, die der meinigen in demselben Hefte dieser Berichte folgt, vollständig überflüssig war.

Beleuchtung der V. Meyer'schen Correctionen „meiner älteren falschen Angaben":

Zu 1. Ich habe früher durch Experimente bewiesen, dass sich Jodoso- und Jodobenzol, eingetragen in wässrige Jodkaliumlösungen, nicht titriren lassen, habe aber durch diese Versuche festgestellt, dass das Jodosobenzol das Jod frei macht aus dem Jodkalium, während die Jodoverbindung kaum reagirt; ich habe also durch meine Arbeiten bewiesen, dass das Jodobenzol gegen wässrige Jodkaliumlösungen weit beständiger ist als das Jodosobenzol. Diese Ausmittlung der Thatsache durch Titriren nennt V. Meyer einen „groben analytischen Fehler" und behauptet „sie habe gar kein wissenschaftliches Interesse". Nach der Ansicht von V. Meyer's

sind die Ergebnisse des Titrirens von Jodosobenzol in wässrigen Jodkaliumlösungen *„natürlich rein zufällige und sagen über die wirkliche Reaction des Jodosobenzols gegen Jodkalium, d. h. über sein Verhalten unter »vernünftigen« Versuchsbedingungen, gar nichts aus.“* Meine Auffassung ist indessen eine ganz andere, nämlich die folgende: 1. Unsere Ergebnisse des Titrirens waren durchaus nicht rein zufällige, dieselben waren vielmehr abhängig von den obwaltenden Bedingungen, unter denen diese Arbeiten stattfanden. 2. Alle Reactionen, die stattfinden sind „wirkliche“ Reactionen, andere giebt es überhaupt nicht. 3. Meine Titrationen sind unter „vernünftig“ gewählten Versuchsbedingungen ausgeführt, denn sie sagen aus: Jodobenzol ist gegen wässrige Jodkaliumlösungen weit beständiger als das Jodosobenzol, ein Resultat, das ich beim Ansäuren der Lösung gar nicht gefunden haben würde.

Zu 2. Ich bin mit V. Meyer vollständig damit einverstanden, *„dass es unrichtig ist, eine mit Essigsäure angesäuerte Jodkaliumlösung als Jodwasserstoffsäure zu bezeichnen.“* Ein solcher Ausspruch stammt von mir nicht her, er ist vielmehr von Victor Meyer erdacht, um ihn recensiren zu können. — In meiner diesbezüglichen Schrift heisst es: *„Der Effect angesäuerter Jodkaliumlösungen bei der Titration von Jodosoverbindungen ist jedem Chemiker sofort klar: unter diesen Bedingungen bilden die Jodosobasen Jodososalze, die sich zum Theil mit Jodkalium leicht umzusetzen vermögen; überdies machen die Säuren Jodwasserstoffsäure frei, die eine weit grössere reducirende Macht als das Jodkalium ausübt.“*

Das klingt denn doch ganz anders, als das V. Meyer'sche Citat und liefert den Beweis dafür, dass ich auf Grund der Forschungen Berthollet's annahm, dass sich 4 Verbindungen nebeneinander in wässriger Lösung befinden, nachdem man die Jodkaliumlösung mit Eisessig versetzt hat, nämlich: Jodkalium, essigsaures Kalium, Essigsäure und Jodwasserstoffsäure. Dass für den vorstehenden Fall die Berthollet'sche Regel gilt davon kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man eine wässrige Jodkaliumlösung in 2 Theile theilt und den einen Theil mit Eisessig versetzt. Schon nach kurzer Zeit wird die angesäuerte Lösung gelb gefärbt, und diese Farbe wird mit der Zeit immer dunkler und dunkler, während die rein wäss-

rige Jodkaliumlösung tagelang ungefärbt bleibt. Dieser Unterschied in der Reaction der beiden Lösungen rührt davon her, dass die Essigsäure einen Theil der Jodwasserstoffsäure aus dem Jodkalium frei macht, und dass diese Säure durch den im Wasser gelösten, sowie durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird.

In einem solchen Falle, in dem es sich doch selbstverständlich nur um ein Volltitriren der Verbindungen handeln kann, um ihre Formeln festzustellen, habe ich stets einen grossen Ueberschuss von Eisessig gegeben. V. Meyer dagegen nimmt, um zu beweisen, dass sich keine Jodwasserstoffsäure bildet, wenn man Jodkaliumlösungen mit Essigsäure versetzt, eine Jodkaliumlösung und fügt derselben ein Zehntel der äquivalenten Menge Essigsäure hinzu und constatirt alsdann, *„dass der Geruch der letzteren selbst nach tagelangem Stehen im vorschlossenen Gefässe noch deutlich erkennbar ist — ein Beweis, dass nicht essigsaures Kalium und Jodwasserstoff gebildet sind.“* Ich verstehe nicht, wie sich V. Meyer darüber wundern kann, dass selbst nach tagelangem Stehen des Gemisches der Geruch nach Essigsäure noch deutlich wahrzunehmen war; würde er das Gefäss verschlossen aufheben, so würde er den Geruch nach Jahren noch wahrzunehmen vermögen. Ueber den Essigsäuregeruch wundere ich mich gar nicht, ich wundere mich nur darüber, dass V. Meyer diesen Geruch für einen Beweis dafür hält, dass sich kein essigsaures Kalium und keine Jodwasserstoffsäure gebildet haben soll. Sollte Hr. V. Meyer denn wirklich die Gelbfärbung nach tagelangem Stehen der Flüssigkeit übersehen haben, um dadurch an die Berthollet'schen Versuche erinnert zu werden? — Ich habe V. Meyer's Experiment wiederholt und habe gefunden, dass man, wenn zu einer wässrigen Jodkaliumlösung ein Zehntel der äquivalenten Menge Essigsäure, die man stark mit Wasser verdünnt hat, hinzugefügt wird, schon nach einigen Stunden eine deutliche Gelbfärbung der Lösung zu constatiren vermag. Man dürfte also wohl gezwungen sein anzunehmen, dass auch für den V. Meyer'schen Versuch das gedachte Berthollet'sche Gesetz Gültigkeit hat.

Am Schlusse des mit 2 bezeichneten Theiles der Recension „meiner alten Fehler“ behauptet V. Meyer: „Es ist selbstverständlich, dass beim Titriren des Phenyljodidchlorides der

Essigsäurezusatz ganz ohne Zweck sein würde, da bei seiner Einwirkung auf Jodkalium kein Alkali gebildet wird." V. Meyer übersieht hier, dass der Eisessig ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für das Jodidchlorid ist, und dass das gelöste Chlorid weit besser reagirt als das ungelöste: die Titration dieser Körper in Gegenwart von Eisessig verläuft in der That viel rascher, als sie verläuft ohne den Säurezusatz.

Zu 3. Solange ich des Glaubens war, die Jodosogruppe ⟵J:O lasse sich durch den Sauerstoff der Luft zur Jodogruppe ⟵JO_2 oxydiren, wie das Stickstoffmonoxyd NO zum Stickstoffdioxyd NO_2, habe ich die Jodosoverbindungen selbstverständlich stets in Gegenwart von Luft oder auch reinem Sauerstoff auf Jodokörper verarbeitet. — *„Der grobe Fehler, eine Reaction durch Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft zu erklären, wenn dieselbe in einer sauerstofffreien Atmosphäre genau ebenso verläuft wie an der Luft,"* ist also von V. Meyer erfunden, und es tritt auch hier wiederum das Tendentiöse der V. Meyer'schen Schrift vollständig zu Tage. Hr. V. Meyer wusste bei der Abfassung seiner Schrift sehr wohl, dass ich noch vor ihm bewiesen hatte[1]), dass, wenn man Jodosobenzol bei Luftabschluss erhitzt, die Reaction genau so verläuft wie in Gegenwart der Luft, und dass ich aus dieser Thatsache den Schluss gezogen habe: *Die Bildung des Jodobenzols beim Erwärmen des Jodosobenzols wird nicht bedingt durch den Sauerstoff der Luft, sondern dadurch, dass ein Theil des Jodosobenzols seinen Sauerstoff abgiebt, und somit das oxydirende Agens für einen zweiten Theil jener Verbindung wird.*

Zu 4. Auch hier versucht es V. Meyer, eine meiner Publicationen in einem ganz falschen Lichte darzustellen. Er sagt: *„Jedermann weiss, dass man eine in Wasser unlösliche Masse, um sie durch wässrige Lösungen zu zersetzen, umrühren muss und dass man die etwa entstandenen Klumpen zu zerreiben hat. Auf diese ganz selbstverständliche Art beseitigte ich die von Willgerodt beschriebenen Schwierigkeiten bei der Darstellung des Jodosobenzols etc.* — Ich habe an keiner Stelle meiner Schrift von Schwierigkeiten bei der Darstellung des Jodosobenzols gesprochen; ich habe nur darauf aufmerksam gemacht, woran man die Vollendung der Umsetzung der Jodidchloride erkennen

[1]) Ber. **26**, 1308.

kann. Bei mir heisst es dann weiter[1]): *„Niemals gewahrt man beim Auswaschen des Jodosobenzols mit Wasser eine saure Reaction, wenn man das Jodidchlorid und die Laugen 2—5 Stunden lang neben einander belässt, die aufeinander wirkenden Verbindungen von Zeit zu Zeit tüchtig durchschüttelt und die sich zusammenklumpenden Massen mit einem Glasstabe an den Wänden des Glasgefässes verreibt und vertheilt.“* — Diese von mir gegebene Vorschrift der Darstellung des Jodosobenzols hat Hr. V. Meyer nach seiner Meinung dadurch verbessert, dass er sie nur theilweise zur Anwendung bringt, das Schütteln unterlässt, *das Verreiben der Massen aber in einem Porzellanmörser und nicht in einem Glase vornimmt.* Dies war die erste Meyer'sche Verbesserung meiner Darstellungsmethode des Jodosobenzols, wovon er ein so grosses Wesen macht. Später giebt er indessen doch der Schüttelmethode[2]) den Vorzug.

Um weiteren Vervollkommnungen jener Darstellungsmethode zuvorzukommen, weise ich darauf hin: sollte das Jodosobenzol einst solche Bedeutung gewinnen, dass man es fabrikmässig darzustellen genöthigt wäre, so wird man im Grossbetriebe keine Schüttelmaschine verwenden: man wird vielmehr das Jodosobenzol in geeigneten Gefässen (Kesseln, Cylindern etc.), mit Rührwerken versehen, fabriciren.

Zu 5. Dieser Punkt war durch mich erledigt worden, dadurch dass ich constatirt hatte, dass sich das Jodosobenzol schon bei tiefen Temperaturen in Jod- und Jodobenzol umsetzt.

Soviel über die Wiederholung „meiner alten Fehler“ durch V. Meyer. — Ich gehe nun über zu seiner Recension der *„neuen Behauptung in meiner Polemik.“*

In einer Abhandlung[3]), die ich gegen V. Meyer schrieb, habe ich unter Anderem behauptet:

. . . . 1. *„Sowohl diese Erscheinungen, sowie die verschiedene Löslichkeit der sich verschieden zersetzenden Säuren, die Entstehung der Jodbenzoësäure beim Kochen der Jodosobenzoësäure mit Natronlauge etc. „scheinen“ alle darauf hinzuweisen, dass die Jodosobenzoësäure bei den erwähnten Arbeiten in Jodobenzoësäure und Jodbenzoësäure übergeführt wird.“* 2. *„Wenn sich ein solches Salz, nämlich $C_6H_4(JO)(CO_2Na)$, beim längeren Kochen*

[1]) Ber. 25, 3496. [2]) Das. 27, 505. [3]) Das. 26, 1806.

mit Natronlauge nicht in die Salze der Jodo- und Jodbenzoësäure umsetzen würde, so würde sich dasselbe hinsichtlich seiner Umsetzungsfähigkeit von allen mir bis jetzt bekannt gewordenen Jodosoverbindungen unterscheiden". 3. Weiter endlich habe ich ausgesagt: „Es ist meine Ueberzeugung, dass V. Meyer's Jodosobenzoësäuren, die sich bei 231° und 233° zersetzen, unreine Jodobenzoësäuren sind". Die Gründe für meine Behauptungen habe ich klar gelegt, letztere waren also durchaus nicht „unüberlegt". Meine Ueberzeugung basirte auf der Voraussetzung, dass das o-jodosobenzoësaure Natrium eine einfache wahre Jodosoverbindung sei, welche die Gruppe <— JO enthalte. Erst nach dem Erscheinen meiner Schrift hat V. Meyer festgestellt — und ich bin durch meine Versuche über denselben Gegenstand zu demselben Resultate gelangt — dass eine eigentliche o-Jodosobenzoësäure nicht existirt, dass dieser Verbindung vielmehr die oben gegebene Structurformel zukommt, wonach sie eine Art jodige Säure ist, die man auf ein Jodosohydrat zurückzuführen hat. — Die „o-Jodosobenzoësäure" enthält also keine Jodosogruppe, sie ist keine einfache wahre Jodosoverbindung, sondern sie gehört einer neuen Gattung von Jodosokörpern an, deren Schöpfung ganz und gar V. Meyer zugeschrieben werden muss, die „o-Jodosobenzoësäure" ist das o-Hydroxyjodbenzoat. — Um diese Verbindung genauer studiren zu können, stellte ich mir aus der o-Jodbenzoësäure, die mir in lieberalster Weise von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst überlassen wurde, zunächst nach meiner Methode das Jodidchlorid dar und verwandelte dies in die „o-Jodosobenzoësäure."

Die von mir ausgeführten experimentellen Arbeiten sind die folgenden:

1. Darstellung, Eigenschaften und Titration des Jodidchlorides, erhalten durch Chlorirung der o-Jodbenzoësäure. — Löst man die o-Jodbenzoësäure in Chloroform auf und leitet in diese Lösung Chlor ein, so scheiden sich nach und nach gut ausgebildete gelbe Prismen aus; erhitzt man dieselben im Schmelzpunktröhrchen, so beginnen sie bei 100° zusammenzuschrumpfen; bei 115°, 116° oder auch bei 120° schmelzen sie unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung.

Lässt man dieses Jodidchlorid an der Luft liegen, so verbreitet es einen starken Geruch nach Chlor; auf Papier ausgebreitet ist diese Substanz schon binnen einigen Stunden umgesetzt, die gelbe Farbe verschwindet und macht einer weissen Platz. Da diese Umsetzung auch langsam in einer Kohlensäureatmosphäre von Statten ging, so war der Schluss gerechtfertigt, dass sie durch den Wassergehalt der Luft veranlasst werde. — Die rasche Umsetzung dieser Verbindung erschwert ihr Analysiren. Beim Titriren derselben wurden deshalb, wenn man das ausgeschiedene Jod auf Chlor berechnete, sehr verschiedene und zwar die folgenden Daten gefunden: 1. 23,3 %, 2. 24,3 %, 3. 26,6 %, 4. 26,9 % und 5. 27,39 % Chlor. Die o-Jodidchloridbenzoësäure der Formel $H_4C_6(JCl_2)(CO_2H)$ dagegen verlangt nur 22,26 % Chlor. Es ist somit nicht nur möglich, sondern wahrscheinlich, dass die analysirte Verbindung der obigen Formel nicht entspricht, und dass in ihr das o-Chlorjodbenzoat, $H_4C_6\begin{cases}CO_2\\ \cdot\\ J-Cl\end{cases}$, vorliegt. Berechnet man das Aequivalent Sauerstoff, das in dieser Substanz mit dem Chloratom beim Titriren zur Wirkung kommen würde, mit auf Chlor, so erhält man 25,13 % Chlor.

Ein anderes Jodidchlorid scheint man zu erhalten, wenn man in eine Eisessiglösung der o-Jodbenzoësäure Chlor einleitet; die dadurch entstehende Verbindung repräsentirt allerdings ebenfalls gelbe, dicke, kurze, flächenreiche, messbare Prismen, dieselben beginnen aber schon bei 75°—80° stark zusammenzuschrumpfen und schmelzen gegen 95° unter geringer Zersetzung. Auch diese Verbindung setzt sich sehr rasch um, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Zum Titriren wurden die Krystalle zwischen Fliesspapier rasch abgepresst und alsdann in einem geschlossenen Wägeröhrchen gewogen; es wurden bei der Maassanalyse nur 18,67 % statt 22,26 % Chlor gefunden.[1]) Dieser Körper ist, wie durch qualitative Analyse bewiesen wurde, sehr chlorhaltig; ob er auch Essigsäure enthält, ist ohne Verbrennung schwer festzustellen, sehr wahrscheinlich repräsentirt derselbe die o-Jodidchloridbenzoësäure $H_4C_6(JCl_2)CO_2H$.

---

[1]) Auch hier wurde beim Titriren das frei gewordene Jod ganz auf Chlor berechnet.

Soviel ist sicher, dass man kein Phenyljodidchlorid-acetat, erhält, wenn man in eine Eisessiglösung von Jodbenzol Chlor einleitet, es wird vielmehr in diesem Falle ein sehr reines, in schönen Nadeln krystallisirendes Jodidchlorid erhalten. Beim Titriren dieser Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 120° lag, wurden genau 25,82 % Chlor gefunden und berechnet sind ebenfalls 25,82 %.

2. Darstellung, Eigenschaften und Titration des o-Hydroxyjodbenzoats, $C_6H_4(CO_2)(JOH)$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus dem Jodidchlorid durch Umsetzung mit Natronlauge ist zuerst von V. Meyer ausgeführt worden; ich habe indessen gefundén, dass die einfachste und beste Gewinnungsmethode des obigen Benzoates die ist, dass man die Jodidchloride mit Wasser behandelt; trägt man dieselben in Wasser ein, so setzen sie sich fast momentan um; krystallisirt man alsdann die erhaltenen weissen Massen nur einmal aus Wasser um, so erhält man das o-Hydroxyjodbenzoat sofort vollständig rein. Diese Verbindung krystallisirt in langen, weissen, schmalen, dünnen Lamellen, die, mit blosem Auge betrachtet, als Nadeln angesprochen werden. Dieses reine Benzoat explodirt, wenn es rasch erhitzt wird, bei 250°—252° mit etwas Geräusch, aber ohne Knall; wird es dagegen langsam erhitzt, dann erfolgt die Explosion schon bei 247°. Bei einer Temperatur von 245° bräunt sich die Masse und fängt an etwas zu schmelzen. Durch die Explosionen werden die Schmelzpunktröhrchen im Innern fast immer vollständig gebräunt. Für das Jodosobenzol ist von V. Meyer und mir nachgewiesen worden, dass die Explosion der im Röhrchen befindlichen Massen vom verunreinigten Jodobenzol herrühren. — Die Bräunung des Benzoates bei seiner Schmelzpunktsnahme scheint mir ebenfalls darauf hinzudeuten, dass auch in diesem Falle die Explosion durch Umsetzungsprodukte bedingt wird. — Beim Titriren des reinen o-Hydroxyjodbenzoats wurden 6,00 % statt 6,06 % Sauerstoff gefunden.

Ich fühle mich verflichtet, hier zu constatiren, dass sich das o-Hydroxyjodbenzoat weder durch Kochen mit Wasser noch mit Natronlauge in Jod- und Jodobenzoësäure umsetzen lässt; nach fast 2stündigem Erhitzen des Benzoats mit ver-

dünnter Lauge wurde durch Essigsäure aus der Lösung nur die „o-Jodosobenzoësäure" abgeschieden; auch die Mutterlaugen, die untersucht wurden, enthielten keine jener Säuren.

Der Charakter des o-Hydroxyjodbenzoats ist von V. Meyer nicht vollkommen erkannt worden; dasselbe ist nicht nur eine sehr schwache Säure, die aber immer noch blaues Lackmuspapier rothviolett zu färben vermag, sondern es ist auch eine schwache Base, die mit Salzsäure, Salpetersäure und sehr wahrscheinlich auch mit Schwefelsäure Salze zn bilden vermag.

1. Salzsaure o-Jodosobenzoësäure (?) erhält man dadurch, dass man trocknes Salzsäuregas in eine Eisessiglösung des Benzoates einleitet; bei der Zufuhr der Salzsäure erwärmt sich die Lösung etwas und wird sofort gelb gefärbt; nach längerem Einleiten der Säure scheiden sich, wenn man die Lösung mit Wasser kühlt, dicke, kurze, flächenreiche Prismen aus, die mit derjenigen Verbindung identisch zu sein scheinen, die man erhält, wenn man in eine Eisessiglösung von o-Jodbenzoësäure Chlorgas einleitet. Die salzsaure o-Jodosobenzoësäure, auf diesem Wege dargestellt, schrumpft, wenn man sie erhitzt auf 70°, zusammen und schmilzt für gewöhnlich bei 85°—87°, höchstens bei 90°. In den meisten Fällen wurde beim Schmelzen keine Zersetzung wahrgenommen; dieselbe stellt sich aber ein, wenn man die Substanz über 100° erhitzt; bei 150° wird sie bräunlich, bei 250° werden Joddämpfe entwickelt.

Beim Titriren dieses Jodidchlorides wurden nur 18,1% statt 22,26% Chlor, berechnet für das Jodidchlorid, gefunden.

Beim Zerlegen desselben mit Wasser erhält man sofort ein reines o-Hydroxyjodbenzoat, das bei 247° explodirt.

Die Mutterlaugen der schönen gelben Prismen enthalten zum grössten Theil o-Jodbenzoësäure; lässt man dieselben an der Luft verdunsten, so bleiben Nadeln zurück, die ungefähr bei 157° schmelzen; nur in manchen Fällen wurde der Schmelzpunkt tiefer oder etwas höher gefunden: mit Hülfe der Salzsäure vermag man also das o-Hydroxyjodbenzoat in die Jodbenzoësäure zurückzuführen, eine Thatsache, die schon von V. Meyer erkannt worden war.

2. Verbindung der Salpetersäure mit der o-Jodosobenzoësäure.

Zur Darstellung der salpetersauren Jodosobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(J(O_3N)_2)$ oder des salpetersauren o-Jodbenzoats, $C_6H_4(CO_2)(J.O_3N)$, wurde eine abgewogene Menge des o-Hydroxyjodbenzoats in Eisessig aufgelöst und darauf mit etwas mehr als 2 Mol. Salpetersäure in Form rauchender Säure versetzt. Nachdem der Eisessig über Aetzkali unter einer Glasglocke verdunstet war, hinterblieben weisse Krystalldrusen, die unter dem Mikroskop untersucht, aus kurzen, durchsichtigen Tafeln zusammengesetzt waren.

Erhitzt man diese neue Verbindung langsam, so zersetzt sie sich zwischen 177°—178°, bei raschem Erhitzen dagegen bei 180°; bei dieser Dissociation füllen sich die Schmelpunktröhrchen mit gelbem Stickstoffdioxyd. Mit Wasser zusammengebracht, setzt sich dies salpetersaure Salz schon in der Kälte um, unter Bildung von Salpetersäure und o-Hydroxyjodbenzoat. Bringt man einige Krystalle dieses Körpers mit blauer Lackmustinktur zusammen, so wird dieselbe stark rothgefärbt durch die sich abspaltende Salpetersäure. Um den Nachweis zu führen, dass obige Substanz Salpetersäure enthält, wurde sie mit kaltem Wasser geschüttelt; filtrirt man nach dieser Operation die feste Substanz ab und versetzt darauf das wässrige Filtrat mit Eisenvitriol und conc. Schwefelsäure, so erhält man eine starke Reaction auf Salpetersäure. Das o-Hydroxyjodbenzoat, das mit Hülfe von Wasser aus dem salpetersauren Salz dargestellt wurde, hatte einen Explosionspunkt von 246°.

Zur Feststellung der Formel der salpetersauren Verbindnng ist eine volumetrische Stickstoffbestimmung mit derselben ausgeführt worden; hierbei wurden 5,49% Stickstoff gefunden. Die Verbindung $H_4C_6(CO_2)(J.O_3N)$ erfordert 4,53%, die Verbindung $H_4C_6(CO_2H)(J(O_3N)_2)$ dagegen 7,52% Stickstoff. Es ist somit wohl kaum daran zu zweifeln, dass in dem analysirten Körper das salpetersaure o-Jodbenzoat vorliegt. Ich unterlasse nicht, darauf hinzuweisen, dass die analysirten Krystalle wohl acht Tage über Aetzkali gestanden hatten, dass sie aber dennoch klar und unzersetzt aussahen. Möglich wäre es immerhin, dass sich anfänglich die salpetersaure o-Jodosobenzoësäure gebildet hat, die dann später durch Abspaltung von 1 Mol. Salpetersäure in das salpetersaure o-Jodbenzoat übergegangen ist.

Das schwefelsaure o-Jodbenzoat, resp. die schwefelsaure o-Jodbenzoësäure hoffe ich in ganz analoger Weise darstellen zu können.

Meyer's und meine Forschungen lassen nunmehr kaum noch einen Zweifel darüber obwalten, dass in der sogenannten „o-Jodosobenzoësäure" das o-Hydroxyjodbenzoat vorliegt. Eine solche Thatsache liefert die Erklärung für den früher so auffallenden Befund, dass sich die „o-Jodosobenzoësäure" beim Kochen mit Wasser und Laugen nicht in die o-Jod- und o-Jodobenzoësäure umsetzt: Das Fehlen der Jodosogruppe, JO, der festgefügte Fünferring in dem Hydroxyjodbenzoat und der zugleich saure und basische Charakter dieser Verbindung begründen jene Beständigkeit. — Die basischen Eigenschaften des o-Hydroxyjodbenzoats sind immerhin noch so stark, dass sich die Hydroxylgruppe desselben unter günstigen Umständen mit anorganischen Säuren umzusetzen vermag. In dieser Beziehung harmonirt die „o-Jodosobenzoësäure" mit meinen einfachen Jodosoverbindungen; wie sich die Salze des Jodosobenzols mit Wasser leicht zerlegen, so werden auch diejenigen Salze des o-Hydroxyjodbenzoats, die mit Säuren gebildet sind, durch Wasser sofort zerlegt.

Am Schlusse dieser Abhandlung weise ich nochmals darauf hin, dass es meine Ueberzeugung ist, dass mir die Bearbeitung des Jodoso- und Jodobenzols zusteht, und dass ich ein Unrecht darin erblicke, dass V. Meyer mit seinen Schülern begonnen hat, dieses Forschungsgebiet zu betreten.

Zu den bereits von V. Meyer gewonnenen Resultaten bemerke ich, dass ich schon früher angedeutet habe, dass Jodverbindungen mit mehreren Alkylen sehr starke Basen sein würden.[1]) — Es war somit selbstverständlich, dass ich mich mit der Auffindung derselben beschäftigen musste: ich hegte die Hoffnung, dass sich ebensowohl: I. Jodinbasen der Formel $J(Alk.)_3$, als auch II. Jodiniumverbindungen und zwar

---

[1]) In den Ber. 26, 360 habe ich veröffentlicht: „Sollte es noch gelingen, die Dialkyljodhydroxyde, $HO.J(Alkyl)_2$, darzustellen, so ist auf Grund der Kenntnisse der Jodosoverbindungen jetzt schon vorauszusehen, dass dieselben starke einsäurige Basen sein werden." Herr V. Meyer hat diese von mir gemachte Angabe bei seinen Publicationen über „Jodoniumbasen" verschwiegen.

a) Jodiniumbasen, $J(Alk.)_2(OH)$, b) Jodiniumsalze $J(Alk.)_2Cl$, Br, J, O_3N etc. und III. Jodoniumverbindungen und zwar a) Jodoniumbasen $J(Alk.)_4OH$ und b) Jodoniumsalze $J(Alk.)_4Cl$, Br, J, NO_3 etc. darstellen lassen würden. — Mit der Nomenclatur, die V. Meyer für die von ihm aufgefundenen Jodbasen gegeben hat, bin ich durchaus nicht einverstanden, die Wahl seiner Bezeichnungen ist unpädagogisch und nur dazu geeignet, die so klar liegenden Verhältnisse zu verwirren.

Bei der Darstellung des Jodosobenzols hatte ich früher schon oft bemerkt, dass, wenn man diese Base in Gegenwart der Lauge tagelang stehen lässt, letztere gelb gefärbt wird. Wurde in solchen Fällen das Jodosobenzol abfiltrirt und das gelbe Filtrat mit conc. Salzsäure übersäuert, dann fiel zunächst salzsaures Jodosobenzol aus der Lösung aus; später aber schieden sich aus derselben sehr schöne, oft mehrere Zoll lange, oft dicke, kurze, gelbe Krystalle aus, die mit Silberoxyd versetzt, eine stark alkalisch reagirende Jodbase lieferten. Das schöne gelbe Salz habe ich leider noch nicht vollständig untersuchen können, da ich längere Zeit am Arbeiten verhindert war; dasselbe scheint mir indessen Chlor zu enthalten und mit Meyer's „Diphenyljodoniumjodid" nicht identisch zu sein. Dass dergleichen Basen gebildet sein konnten aus einem Gemisch von Jodoso- und Jodobenzol in Gegenwart eines Alkalis, liess sich aus meinen Abhandlungen ersehen, denn ich habe früher schon mitgetheilt, dass Jodosobenzol meistens Jodobenzol enthält, und dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn das Jodosobenzol eine längere Zeit mit dem Alkali zusammensteht.

Eine interessante Erfahrung habe ich mit dem α-Jodosonaphtalin gemacht; lässt man dieses, mit Wasser übergossen, 14 Tage oder auch länger an einem warmen Orte stehen, so verschwindet es zum Theil oder auch gänzlich, und die wässrige Lösung reagirt nicht alkalisch, sondern stark sauer. — Auch dann wurde noch saure Reaction erhalten, wenn α-Jodosonaphtalin, versetzt mit Wasser, Jodobenzol und Silberoxyd längere Zeit geschüttelt wurde. Die Aufklärung dieser Reactionen behalte ich mir vor.

Freiburg i. B., den 24. März 1894.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Einunddreissigste Abhandlung.

Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

(Im Auszuge aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-phys. Classe 1894 S. 49, von dem Verfasser mitgetheilt.)

I. Glycolaminsäuren.

Die drei Aminsäuren: Glycocoll oder Glycolaminsäure, Diglycolaminsäure und Triglycolaminsäure bilden eine fortlaufende Reihe von Verbindungen, deren Glieder sich durch Eintritt der Atomgruppe — $CH_2 . COOH$ an Stelle eines Wasserstoffatomes unterscheiden. Sie verhalten sich daher unter einander wie Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin, mit dem Unterschiede, dass je eine Atomgruppe — $CH_2 . COOH$ an Stelle einer Methylgruppe tritt. Zum Ammoniak stehen sie in gleicher Beziehung wie jene Basen, indem sie aus diesem durch folgeweisen Ersatz von je einem Atom Wasserstoff durch die Atomgruppe — $CH_2 . COOH$ hervorgehen. Ihre Bildung aus Ammoniak und Essigsäure erfolgt unter jedesmaligem Austritt von H_2, von denen das eine Atom dem Ammoniak, das andere der Essigsäure angehört. Von den drei Basen Methylamin, Di- und Trimethylamin lassen sie sich durch Eintritt von CO_2-Gruppen in die Methylgruppen ableiten. Die Diglycolaminsäure ist ausserdem isomer mit der Amidobernsteinsäure und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass in ersterer eine — $CH_2 . COOH$-Gruppe an ein Stickstoffatom, in letzterer dagegen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Kurz es bilden diese Säuren eine ganze Anzahl von Reactionen, deren thermisches Studium von hohem Interesse ist.

Das Material dazu verdanken wir der Güte des Hrn. Prof.

Kraut, welcher die von ihm in prachtvollen Krystallen dargestellte Di- und Triglycolaminsäure uns freundlichst zur Verfügung stellte.

Nach brieflicher Mittheilung ist die Triglycolaminsäure erhalten, wie in Ann. Chem. **266**, 295 beschrieben. Die Diglycolaminsäure wurde aus Mutterlaugen, welche in der Kahlbaum'schen Fabrik als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glycocoll aus Monochloressigsäure gewonnen wurden, dargestellt.

Uebersicht.

		Wärmewerth	Bildungswärme
Glycolaminsäure	$NH_2 . CH_2 . COOH$	234,6 Cal.	125,9 Cal.
Diglycolaminsäure	$NH . (CH_2 . COOH)_2$	396,3 „	221,2 „
Triglycolaminsäure	$N . (CH_2 . COOH)_3$	560,0 „	314,5 „

Wärmetönung der Reaction: $-H + CH_2 . COOH$.

Die drei Glycolaminsäuren unterscheiden sich dadurch von einander, dass beim Uebergange der Glycolaminsäure zur Diglycolaminsäure ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Atomgruppe $CH_2 . COOH$ ersetzt wird. Dasselbe erfolgt beim Uebergange der Diglycolaminsäure zur Triglycolaminsäure. Alle drei Säuren sind von gleichem Aggregatzustande, sie sind unmittelbar vergleichbar, und es ergiebt daher die Differenz ihres Wärmewerthes unmittelbar den thermischen Werth obiger Reaction. Nun ist:

Glycolaminsäure	$NH_2 . CH_2 . COOH$	234,6	161,7 Cal.
Diglycolaminsäure	$NH . (CH_2 . COOH)_2$	396,3	163,7 „
Triglycolaminsäure	$N . (CH_2 . COOH)_3$	560,0	

Oder durch Ersatz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomes durch die Atomgruppe $CH_2 . COOH$ wird der Wärmewerth dieser Verbindungen um durchschnittlich 162,7 Cal. erhöht. Es muss jedoch hier schon betont werden, dass diese Wärmetönung nur erfolgt, wenn die Atomgruppe $CH_2 . COOH$ an Stickstoff gebunden wird; tritt dieselbe Atomgruppe an ein Kohlenstoffatom, so wird die Wärmetönung eine ganz andere.

Durch Umkehrung der Reaction müsste man hiernach, unter sonst gleichen Bedingungen, von der Glycolaminsäure zum Wärmewerthe des festen Ammoniaks kommen und es würde die Verbrennungswärme des festen Ammoniaks 234,6—162,7 = 71,9 Cal. sein.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Ammoniaks ist nach Thomsen[1]) 90,6, nach Berthelot[2]) 91,3 Cal. Die Dampfwärme des Ammoniaks bei 17° beträgt nach Strombeck[3]) 5,4 Cal. Die Schmelzwärme des festen Ammoniaks ist nicht bekannt. Man nehme die letztere aber innerhalb der zulässigen Grenzen an, so hoch wie man wolle, so wird man niemals, vom gasigen oder flüssigem Ammoniak ausgehend, zu dem gefundenen Werthe 71,9 Cal. kommen. Diese Abweichung findet jedoch ihre vollständige Erklärung. Ammoniak steht zur Glycolaminsäure in ganz ähnlicher Beziehung wie Ameisensäure zur Essigsäure, wie Oxalsäure zur Malonsäure. Auf Grund der Homologie sollte der Wärmewerth der flüssigen Ameisensäure 52,2 Cal., der der festen Oxalsäure 51,0 Cal. betragen, während die wirklichen Werthe 61,7, resp. 60,2 Cal. sind, wie in Abhdlg. XXX[4]) gezeigt ist. Der höhere Wärmewerth, welcher diesen Säuren eigen ist, erklärt sich durch ihre grössere chemische Energie, welche sie verlieren, indem sie in die nächst höheren Säuren übergehen. Dasselbe trifft zu beim Uebergange vom Ammoniak zur Glycolaminsäure. Im Ammoniak haben wir einen Körper von stark alkalischer Beschaffenheit, mit hoher chemischer Energie begabt. Wird darin 1 Atom Wasserstoff durch die Atomgruppe $CH_2 . COOH$ ersetzt, so geht chemische Energie verloren, wir haben in der Glycolaminsäure eine Verbindung von äusserst geringer chemischer Energie. Und ebenso wie der Ueberschuss an chemischer Energie sich beim Uebergange der Ameisensäure und Oxalsäure durch einen minderen Wärmezuwachs der nächst höheren homologen Säure ausdrückt, so ist es auch beim Uebergange des Ammoniaks zur Glycolaminsäure der Fall. Der in voriger Abhandlung (Ber. königl. sächs. Ges. 1893, 647; dies. Journ. [2] 49, 120) ausgesprochene Satz, nach welchem die Gesammtenergie der organischen Verbindungen sich aus zwei Theilen zusammensetzt, von denen der eine von der Zahl und Eigenthümlichkeit der das Molekül bildenden Atome, der andere

[1]) Thermo-chem. Unters. 2, 71.
[2]) Compt. rend. 89, 882.
[3]) Beibl. Phys. 15, 504.
[4]) Ber. kgl. sächs. Ges. 1893, 628; dies. Journ. [2] 49, 99.

von den besonderen Eigenschaften des Moleküls bedingt ist, findet daher in diesem Beispiele seine vollste Bestätigung.

Während aber bei Ameisensäure und Oxalsäure ihr grösserer Energiegehalt gegenüber anderen Säuren sich nur auf indirectem Wege, durch höhere Leitfähigkeit, durch höhere chemische Avidität, nachweisen lässt, haben wir hier ein Maass für den beim Uebergange vom Ammoniak in Glycolaminsäure stattfindenden Energieverlust. Es würden die thermischen Reactionen zu ermitteln sein, welche bei der Umwandlung der Glycolaminsäure in Ammoniumsalz einerseits und bei der Abscheidung der Säure aus dem Ammoniumsalze in fester Form eintreten. Da diese Reactionen nicht bekannt sind, so können wir dafür mit angenäherter Genauigkeit die Wärmemenge einsetzen, welche beim Neutralisiren des Ammoniaks durch Salzsäure frei wird. Diese beträgt nach Thomsen[1]) 12,3 Cal.

Nehmen wir nun, wie oben, die Verbrennungswärme des Ammoniaks zu 90,6 Cal., die Dampfwärme zu 5,4 Cal., die Neutralisationswärme zu 12,3 Cal., so erhalten wir für das von seiner chemischen Energie befreite, hypothetische, flüssige Ammoniak $90{,}6 - (5{,}4 + 12{,}3) = 72{,}9$ Cal., was mit dem oben für festes Ammoniak gefundenen Werthe von 71,9 Cal. unter Berücksichtigung der Estarrungswärme desselben genügend übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist, dass dieselben Verschiedenheiten, welche wir für die Glycolaminsäuren nachgewiesen haben, sich auch bei den basischen Aminen finden. Die Wärmewerthe derselben im gasigen Zustande sind nach Thomsen:

		Cal.	
Methylamin	$NN_2 . CH_3$ . . .	258,3	
Dimethylamin	$NH . (CH_3)_2$ . . .	420,5	162,3
Trimethylamin	$N . (CH_3)_3$ . . .	582,6	162,1

Wir haben daher hier genau dieselben Beziehungen wie dort.

Wärmetönung der Reaction:

$$NH_3 + CH_3 . COOH = NH_2 . CH_2 . COOH + H_2.$$

Die Bildung der Glycolaminsäure kann erfolgen, indem aus einem Molekül Ammoniak und aus einem Molekül Essigsäure ein Molekül Wasserstoff austritt.

---

[1]) Thermo-chem. Unters. 4, 325.

Gehen wir vom gasigen Ammoniak und von fester Essigsäure aus, so haben wir:

Ammoniak, Gas (Thomsen)	90,6 Cal.
Essigsäure, fest	206,7 „
	297,3 Cal.
Glycolaminsäure, fest . . .	234,6 „
Differenz	62,7 Cal.

Der Wärmewerth des Reactionsproduktes liegt daher um 62,7 Cal. tiefer als der der reagirenden Stoffe. Oder setzt man den Wärmewerth von $H_2 = 69$ Cal., so ergiebt sich die Bildungsgleichung:

$$NH_3\ (Gas) + C_2H_4O_2\ (fest) = C_2H_5NO_2\ (fest) + H_2\ (Gas) - 6{,}3\ Cal.$$

Das Anfangssystem enthält daher um 6,3 Cal. Energie weniger als das Endsystem, der Process ist endotherm.

Um aber die Bildung der Glycolaminsäure mit der Di- und Triglycolaminsäure vergleichen zu können, ist es zweckmässig, nicht von dem gasigen Ammoniak, sondern vom hypothetisch von seiner chemischen Energie frei gemachten, festen Ammoniak, dessen Wärmewerth nach Obigem 71,9 Cal. beträgt, auszugehen. Es ergiebt sich dann Folgendes:

Ammoniak, hypoth., fest . .	71,9 Cal.
Essigsäure, fest	206,7 „
	278,6 Cal.
Glycolaminsäure, fest . . .	234,6 „
	−44,0 Cal.

Der Wärmewerth des Reactionsproduktes liegt daher um 44,0 Cal. tiefer als der der Ausgangsmaterialien. Unter Berücksichtigung des Energiegehaltes des austretenden Wasserstoffs wird die Bildungsgleichung:

$$NH_3\ (hypoth., fest) + C_2H_4O_2\ (fest) = C_2H_5NO_2\ (fest) + H_2\ (Gas) \ldots - 25{,}0\ Cal.$$

Ebenso wie die Glycolaminsäure sich durch Abspaltung von H_2 aus Ammoniak und Essigsäure herleiten lässt, so entsteht die Diglycolaminsäure aus Glycolaminsäure und Essigsäure, und die Triglycolaminsäure aus Diglycolaminsäure und Essigsäure, wobei folgende Wärmetönungen stattfinden:

Glycolaminsäure, fest . . .	234,6 Cal.
Essigsäure, fest	206,7 „
	441,3 Cal.
Diglycolaminsäure, fest . .	396,3 „
	−45,0 Cal.

und

Diglycolaminsäure, fest . .	396,3 Cal.
Essigsäure, fest	206,7 „
	603,0 Cal.
Triglycolaminsäure, fest . .	560,0 „
	−43,0 Cal.

Im Durchschnitte liegt der Wärmewerth des Reactionsproduktes um 44,0 Cal. tiefer als derjenige der in Reaction tretenden Stoffe, oder der Austritt von je 2 At. Wasserstoff verringert den Wärmewerth um 44 Cal.

Die Bildungsgleichungen, unter Berücksichtigung des Energiegehaltes des frei werdenden Wasserstoffs, gestalten sich wie folgt:

$$C_2H_5NO_2 \text{ (fest)} + C_2H_4O_2 \text{ (fest)} = C_4H_7NO_4 \text{ (fest)} + H_2 \text{ (Gas)} \quad . \; . \; -24{,}0 \text{ Cal.}$$

und

$$C_4H_7NO_4 \text{ (fest)} + C_2H_4O_2 \text{ (fest)} = C_6H_9NO_6 \text{ (fest)} + H_2 \text{ (Gas)} \quad . \; . \; -26{,}0 \text{ Cal.}$$

Gehen wir bei der Bildung der Glycolaminsäure nicht von dem gasigen, sondern von dem hypothetisch festen Ammoniak aus, so haben wir in allen drei Fällen vollständigste Uebereinstimmung, der Austritt von 2 At. Wasserstoff, von denen das eine aus einer Stickstoff-, das andere aus einer Kohlenstoffbindung gelöst wird, bringt einen Energieverlust von durchschnittlich 44 Cal. hervor; die Bildungsgleichungen weisen gleichmässig auf einen endothermen Process mit einem Energiegewinne im Endsysteme von durchschnittlich 25,0 Cal.

Während wir in früheren Abhandlungen vielfach Hydrirungsvorgänge studirt haben, so haben wir es bei der Bildung der hier vorliegenden drei Verbindungen mit einem Dehydrirungsprocesse zu thun. Nichts hindert uns aber, die Gleichungen umzukehren und den durch Anlagerung von H_2 an Glycolamin säure u. s. w. eintretenden Spaltungsprocess zu verfolgen. Die nach den Gleichungen:

$$C_2H_5NO_2 + H_2 = NH_3 + C_2H_4O_2$$
$$C_4H_7NO_4 + H_2 = C_2H_5NO_2 + C_2H_4O_2$$
$$C_6H_9NO_6 + H_2 = C_4H_7NO_4 + C_2H_4O_2$$

entstehenden Hydrirungsprodukte müssen selbstverständlich einen Energiegewinn aufweisen, dessen Grösse genau der Grösse des Energieverlustes entspricht, welcher bei der Bildung der Dehydrirungsprodukte erfolgt. Da oben gezeigt ist, dass Glycolaminsäure, Di- und Triglycolaminsäure um 44 Cal. weniger Energie enthalten als die Stoffe, aus denen sie hervorgegangen sind (wobei Ammoniak in dem hypothetischen Zustande angenommen ist), so muss bei der Spaltung der Glycolaminsäure in Ammoniak und Essigsäure u. s. f. ein Energiegewinn von 44 Cal. durch Anlagerung von H_2 erzielt werden.

Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass von dem Wasserstoffmoleküle das eine Atom in Stickstoffbindung, das andere in Kohlenstoffbindung tritt.

Völlig verschieden verhält sich ein Hydrirungsvorgang, bei welchem die Hydrirung nicht durch Anlagerung an ein Stickstoff- und an ein Kohlenstoffatom, sondern an je eines von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in offenen Ketten gesättigter Verbindungen, unter Sprengung der Ketten, erfolgt. In Abhdlg. XXIII[1]) ist hierfür eine Fülle von Beispielen gegeben. Zerfällt Korksäure durch Addition von H_2 in 2 Mol. Buttersäure, oder zerfällt Bernsteinsäure durch Addition von H_2 in 2 Mol. Essigsäure u. s. w., so bedingt dieses jedesmal einen Energiezuwachs der entstehenden Verbindungen von durchschnittlich 54,8 Cal.

Hieraus folgt aber die wichtige Thatsache:

Ein Wasserstoffatom, welches in Stickstoffbindung tritt, bedingt eine ganz andere und weit geringere Vermehrung des Energiezuwachses, als wenn ein Wasserstoffatom in Kohlenstoffbindung tritt.

Da der thermische Werth des Wasserstoffatoms, welches sich bei der Umwandlung der $-CH_2.COOH$-Gruppe in das Molekül $CH_3.COOH$ an das Kohlenstoffatom anlagert, $\frac{54,8}{2} = 27,4$ Cal. beträgt, so muss der thermische Werth des Wasserstoffatomes, welches bei der Hydrirung, unter gleichzeitiger Lösung der vorher bestandenen Stickstoff-Kohlenstoffbindung, mit Stickstoff in Verbindung tritt, nach Obigem $44,0-27,4=16,6$ Cal. sein.

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 15.

Hiermit ist ein wesentlicher Fortschritt in der Thermochemie der Stickstoffverbindungen angebahnt, und es ist damit eine Erweiterung des von uns zuerst Erkannten und später von Matignon[1]) Bestätigten gegeben. In Abhdlg. XXV[2]) haben wir gezeigt, dass Alanin oder Amidopropionsäure einen um 153,1 Cal. höheren Werth als Glycolaminsäure hat, während der Wärmewerth des dem Alanin isomeren Sarkosins oder der Methylglycolaminsäure um 166,6 Cal. höher liegt als der der Glycolaminsäure. Beide unterscheiden sich aber dadurch von einander, dass das Methyl im Alanin an ein Kohlenstoffatom gelagert ist, während es im Sarkosin an ein Stickstoffatom gebunden ist. Derselbe Unterschied findet sich bei einer ganzen Reihe von Verbindungen und wir werden gleich noch weitere Belege dafür erbringen. Wir folgerten hieraus und hoben dies durch gesperrte Schrift hervor:

Der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe liegt bedeutend höher, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Mit voller Kenntniss dieser, unserer, Entdeckung sagt dann Matignon:

Je suis arrivé à la loi suivante: La substitution d'un radical alcoolique lié à l'azote augmente plus la chaleur de combustion que la substitution du même radical lié au carbone.

Da in der Wissenschaft Derjenige als Entdecker zu gelten pflegt, welcher zuerst mit einer Entdeckung an die Oeffentlichkeit tritt, so sei hiermit gegen die Aneignung unseres geistigen Eigenthums Protest erhoben.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob die Verschiedenheit, welche sich kund giebt, je nachdem eine Methylgruppe an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden ist, der Methylgruppe eigen ist oder ob sie auch anderweitig vorkommt.

In der Diglycolaminsäure haben wir eine Isomere der Asparaginsäure.

Die Diglycolaminsäure ist:

$$NH\begin{cases}CH_2 . COOH\\CH_2 . COOH\end{cases}.$$

[1]) Compt. rend. **113**, 550; Ann. Chim. [2] **28**, 498.

[2]) Dies. Journ. [2] **44**, 392.

Die Asparaginsäure ist dagegen:

$$\begin{array}{l} NH_2 . CH . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

In ersterer sind zwei Atomgruppen $CH_2 . COOH$ an die Atomgruppe NH gebunden, in der Asparaginsäure ist eine $CH_2 . COOH$-Gruppe an CH gelagert, welches ausserdem noch die einwerthigen Gruppen NH_2 und COOH aufnimmt.

Wenn nun die oben erwiesene Wertherhöhung, welche durch die Bindung an ein Stickstoffatom eintritt, nicht eine Eigenthümlichkeit der Alkoholradicale ist, so muss dieselbe sich auch bei diesen beiden Säuren geltend machen. Die Wärmewerthe der beiden Säuren sind:

Diglycolaminsäure	396,3	11,1 Cal.
Asparaginsäure [1])	385,2	

Wir haben daher hier ganz gleiche Beziehungen, wie zwischen Sarkosin und Alanin:

Sarkosin	401,2	13,5 Cal.
Alanin	387,7	

In der Diglycolaminsäure ist die substituirende CH_2.COOH-Gruppe an ein Stickstoffatom gebunden, das Gleiche findet statt hinsichtlich der CH_3-Gruppe im Sarkosin; in der Asparaginsäure und im Alanin sind die beiden entsprechenden Atomgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden. Da Diglycolaminsäure und Sarkosin beide für sich einen höheren Wärmewerth besitzen als Asparaginsäure und Alanin, so geht hieraus hervor, dass nicht nur die Alkoholradicale, sondern auch andere Atomgruppen eine Energieerhöhung erfahren, wenn sie an ein Stickstoffatom gebunden werden.

Ganz allgemein kann man daher sagen:

Dem Kohlenstoffatome muss eine grössere Energiemenge zugeführt werden, um dasselbe zur Verbindung mit einem Stickstoffatome geeignet zu machen, als erforderlich ist, um ein Kohlenstoffatom mit einem zweiten Kohlenstoffatome zu verbinden.

Diese Behauptung lässt sich weiter beweisen.

---

[1]) Abhdlg. XXV, dies. Journ. [2] 44, 386.

Geht Glycolaminsäure in Diglycolaminsäure über nach der Gleichung:

$$NH_2 . CH_2 . COOH - H + CH_2COOH = NH\begin{matrix}CH_2 . COOH \\ CH_2 . COOH\end{matrix},$$

so ist damit, wie oben gezeigt ist, eine Vermehrung des Wärmewerthes um 161,7 Cal. verbunden.

Geht aber Glycolaminsäure in Asparaginsäure über nach der Gleichung:

$$NH_2 . CH_2 . COOH - H + CH_2 . COOH = CH\begin{matrix}NH_2 \\ COOH \\ | \\ CH_2 . COOH\end{matrix},$$

so beträgt die Erhöhung des Wärmewerthes nur 150,6 Cal. Und letztere Wärmetönung tritt jedesmal ein, wenn die Substitution eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomes durch die Gruppe $CH_2 . COOH$ erfolgt.

So haben wir:

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	206,7	150,1 Cal.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	364,0	151,0 Cal.
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	515,0	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	520,4	148,5 Cal.
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	677,2	151,7 Cal.
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	828,9	
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	832,3	151,4 Cal.
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	983,7	
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	988,8	152,5 Cal.
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	1145,0	151,8 Cal.
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	

Durch alle diese Reactionen ist der vorstehende Satz erwiesen.

Erfolgt die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Atomgruppe $CH_2 . COOH$, so beträgt die durchschnittliche Wärmetönung

162,7 Cal., wenn die Atomgruppe $CH_2 . COOH$ von einem Stickstoffatome gebunden wird, dagegen

150,9 Cal., wenn dieselbe Atomgruppe von einem Kohlenstoffatome gebunden wird.

Hinsichtlich des Kohlenstoffes findet daher das Entgegengesetzte statt, wie beim Wasserstoff. Während das Kohlenstoffatom bei der Bindung durch Stickstoff einen Energiezuwachs erfährt, erleidet das Wasserstoffatom, wie oben nachgewiesen ist, unter gleichen Bedingungen einen Energieverlust.

Für letztere Behauptung liefert die Hydrirung der Diglycolaminsäure einerseits und der Asparaginsäure andererseits den schlagendsten Beweis. Geht Diglycolaminsäure durch Hydrirung in Glycolaminsäure und Essigsäure über:

$$NH\begin{matrix}\diagup CH_2 . COOH \\ \diagdown CH_2 . COOH\end{matrix} + H_2 = NH_2 . CH_2 . COOH + CH_3 . COOH,$$

so ist damit ein Energiezuwachs von 45 Cal. in den Endprodukten verbunden, wie oben gezeigt worden ist.

Geht dagegen Asparaginsäure durch Hydrirung in Glycolaminsäure und Essigsäure über:

$$\begin{matrix}NH_2 . CH . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH\end{matrix} + H_2 = NH_2 . CH_2 . COOH + CH_3 . COOH,$$

so beträgt der Energiezuwachs im Endsysteme 56,1 Cal.

Der Unterschied beider Reactionen besteht darin, dass im ersteren Falle das eine der beiden Wasserstoffatome sich an ein Stickstoffatom, das andere an ein Kohlenstoffatom lagert, während im zweiten Falle beide Wasserstoffatome von Kohlenstoffatomen gebunden werden.

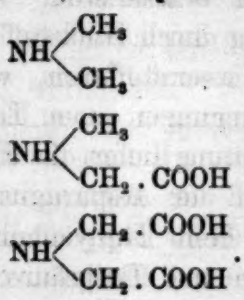
Ebenso wie sich bei allen isomeren Säuren stets der grössere Gehalt an Gesammtenergie durch eine grössere chemische Energie bedingt erwiesen hat (Abhdlg. XXX[1]), so ist dies auch hier der Fall. Die Diglycolaminsäure, deren Wärmewerth um 11,1 Cal. höher liegt als der der Asparaginsäure, ist die stärkere von beiden. Nach Messungen, welche Herr Prof. Ostwald die Güte hatte durch Herrn Dr. Wislicenus ausführen zu lassen, ist das elektrische Leitvermögen der Diglycolaminsäure bedeutend höher als das der ihr isomeren Asparaginsäure.

---

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, 644; dies. Journ. [2] 49, 111.

Beziehungen ein- und zweibasischer Säuren.

Sarkosin und Diglycolaminsäure kann man als die Mono- und Dicarbonsäuren des Dimethylamins betrachten:



Sie entstehen, indem die Atomgruppe CO_2 je eine Methylgruppe in eine $CH_2.COOH$-Gruppe umwandelt. Sehen wir vorläufig von der Bildung der Monocarbonsäure ab und vergleichen wir die Wärmewerthe der Mono- und Dicarbonsäure, so haben wir:

Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	401,2	−4,9 Cal.
Diglycolaminsäure . .	$C_4H_7NO_4$	396,3	

Vergleichen wir hiermit die Wärmetönung, welche beim Uebergange der stickstofffreien Monocarbonsäuren in die entsprechenden Dicarbonsäuren stattfindet, so haben wir[1]):

Propionsäure	$C_3H_6O_2$	364,0	−7,2 Cal.
Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$	356,8	

Auf gleiche Weise wie Sarkosin und Diglycolaminsäure die Mono- und Dicarbonsäuren des Dimethylamins sind, so sind Alanin und Asparaginsäure die Mono- und Dicarbonsäuren des Aethylamins:

$NH_2.CH_2.CH_3$
$NH_2.(CH.COOH).CH_3$
$NH_2.(CH.COOH).(CH_2.COOH)$.

Die Wärmewerthe der beiden Carbonsäuren sind:

Alanin	$C_3H_7NO_2$	387,7	−2,5 Cal.
Asparaginsäure . . .	$C_4H_7NO_4$	385,2	

Ebenso wie wir bei dem Uebergange der einbasischen zu den zweibasischen stickstofffreien Säuren (mit Ausnahme der Malonsäuren) regelmässig einen Energieverlust nachgewiesen haben, so ist es auch hier der Fall.

---

[1]) Abhdlg. XXX, Ber. kön. sächs. Ges. 1893, 653; dies. Journ. [2] 49, 125.

Bildung der Amincarbonsäuren aus den Aminen.

Ebenso wie man die gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe als carboxylirte Grenzkohlenwasserstoffe betrachten kann:

$$CH_4 + CO_2 = CH_3 . COOH,$$

so kann man die hier in Betracht kommenden Säuren von den Aminen herleiten:

$$NH_2 . CH_3 + CO_2 = NH_2 . CH_2 . COOH.$$

Und ebenso wie wir in Abhdlg. XXX[1]) beim Studium des thermischen Vorganges bei der Entstehung der Säuren von festem Methan u. s. w. ausgegangen sind, so wären hier die festen Amine als Ausgangspunkt der Rechnung zu wählen. Hierfür fehlt uns aber die Unterlage, da der Wärmewerth der Amine nur im gasigen Zustande bekannt ist. Wohl aber können wir sie mit grosser Wahrscheinlichkeit auf den flüssigen Zustand reduciren, unter der Annahme, dass die Dampfwärme dieser Körper, auf die Gewichtseinheit bezogen der des Ammoniaks gleich sei. Letztere beträgt nach Strombeck[2]) für 1 Grm. 318,8 cal. Ziehen wir diesen Werth, auf das Molekulargewicht bezogen, von dem Wärmewerthe der gasigen Verbindungen ab, so erhalten wir den Wärmewerth der flüssigen Amine. Sind die flüssigen Amine auch nicht streng mit den festen Carbonsäuren vergleichbar, da der Werth der ersteren um den Betrag der Schmelzwärme zu hoch ist, so kann der durch Annahme der flüssigen Verbindungen bewirkte Fehler nicht gross sein, da der Betrag der Schmelzwärme im Vergleiche zu dem der Dampfwärme unbedeutend ist.

Gehen wir von den von Thomsen[3]) ermittelten Wärmewerthen der Amine aus, so erhalten wir für dieselben im flüssigen Zustande folgende Werthe:

		Gas:	Dampfwärme:	Flüssig:
Methylamin . . .	$NH_2 . CH_3$	258,3	9,9	248,4
Dimethylamin . .	$NH . (CH_3)_2$	420,5	14,3	406,2
Aethylamin . . .	$NH_2 . C_2H_5$	415,7	14,3	401,4
Trimethylamin . .	$N(CH_3)_3$	582,6	18,8	563,8

[1]) Ber. kön. sächs. Ges. 1893, 647; dies. Journ. [2] 49, 123.
[2]) Beibl. Phys. 15, 504.
[3]) Thermo-chem. Untersuchungen 4, 130.

Hier ist aber noch weiter zu berücksichtigen, dass die Amine noch mit der chemischen Energie beladen sind, welche ihnen den Charakter der Basen verleiht. Dieser Antheil an Energie geht ihnen bei der Umbildung in Carbonsäuren verloren und es muss diesem Rechnung getragen werden, wenn man die Bildung der Aminsäuren von gleichem Gesichtspunkte wie die der Methancarbonsäuren betrachten will. Der hierfür in Abzug zu bringende Theil kann dem der Neutralisationswärme der Basen gleich gesetzt werden. Hierfür nehmen wir die von Thomsen[1]) ermittelten, auf Chlorwasserstoff bezogenen Werthe an und kommen so für die hypothetisch flüssigen, von chemischer Energie befreiten Amine zu folgenden Werthen:

		Flüssig:	Neutralisationswärme:	Hypoth. Werth:
Methylamin . . .	$NH_2.CH_3$	248,4	13,1	235,3
Dimethylamin . .	$NH.(CH_3)_2$	406,2	11,8	394,4
Aethylamin . . .	$NH_2.C_2H_5$	401,4	13,4	388,0
Trimethylamin . .	$N(CH_3)_3$	563,8	8,7	555,1

Gehen wir von letzteren Werthen aus, so gestaltet sich die Bildung der Carbonsäuren wie folgt:

Bildung der Glycolaminsäure,

$$NH_2.CH_3 + CO_2 = NH_2.CH_2.COOH.$$

Methylamin	235,3	−0,7 Cal.
Glycolaminsäure	234,6	

Bildung des Alanins,

$$NH_2.C_2H_5 + CO_2 = NH_2.CH_2.CH_2.COOH.$$

Aethylamin . . .	388,0	−0,3 Cal.
Alanin	387,7	

Bildung des Sarkosins,

$$NH.(CH_3)_2 + CO_2 = NH\begin{cases}CH_3\\CH_2.COOH\end{cases}.$$

Dimethylamin . .	394,4	+6,8 Cal.
Sarkosin	401,2	

Bildung der Diglycolaminsäure,

$$NH.(CH_3)_2 + 2CO_2 = NH\begin{cases}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{cases}.$$

Dimethylamin . . .	394,4	+1,9 Cal.
Diglycolaminsäure . .	396,3	

[1]) Thermo-chem. Untersuchungen 1, 405.

Bildung der Asparaginsäure,

$$NH_2.CH_2.CH_3 + 2CO_2 = NH_2.(CH.COOH).CH_2.COOH.$$

Aethylamin	388,0	−2,8 Cal.
Asparaginsäure . . .	385,2	

Bildung der Triglycolaminsäure,

$$N(CH_3)_3 + 3CO_2 = N(CH_2.COOH)_3.$$

Trimethylamin . . .	555,1	+4,9 Cal.
Triglycolaminsäure .	560,0	

Können und sollen diese Rechnungen auch keinen Anspruch auf weitgehende Genauigkeit machen, so zeigen sie doch, und das ist ihr Zweck, dass die Einführung der COOH-Gruppe in irgendwie gebundene CH_3-Gruppen mit geringen Wärmetönungen verbunden ist.

Ganz anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man der, bei der Umbildung in Säuren zu Verlust gehenden, chemischen Energie der Amine keine Rechnung trägt. Wir haben dann:

Methylamin, flüssig .	248,4	−13,8 Call
Glycolaminsäure, fest .	234,6	
Aethylamin, flüssig .	401,4	−13,7 Cal.
Alanin, fest	387,7	
Dimethylamin, flüssig	406,2	− 5,0 Cal.
Sarkosin, fest . . .	401,2	
Dimethylamin, flüssig	406,2	− 9,9 Cal.
Diglycolaminsäure, fest	396,3	
Aethylamin, flüssig .	401,4	−16,2 Cal.
Asparaginsäure, fest .	385,2	
Trimethylamin, flüssig	563,8	− 3,8 Cal.
Triglycolaminsäure .	560,0	

Von besonderem Interesse ist hier die Bildung der direct mit einander vergleichbaren Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, bei denen die Energieverluste sich folgendermassen gestalten:

Glycolaminsäure . .	13,8	3,9 Cal.
Diglycolaminsäure . .	9,9	
Triglycolaminsäure .	3,8	6,1 „

Es tritt daher beim Uebergange von der einbasischen zur zweibasischen, sowie beim Uebergange von der zweibasischen zu der dreibasischen Säure wieder ein Energiegewinn ein.

II. Nitrile der Glycolaminsäure.

Die schön krystallisirten Nitrile der Diglycolaminsäure und der Triglycolaminsäure verdanken wir ebenfalls der Güte des Herrn Prof. Kraut, in dessen Laboratorium dieselben von

Herrn Dr. Eschweiler, der in den Annalen 278, 229 darüber berichtet hat, dargestellt wurden.

Die Verbrennungen geschahen in einem zweiten Mahler'schen Apparate, dessen Wasserwerth 2700 Grm. beträgt, in Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck. Um die Zündung zu sichern, wurde eine geringe Menge Naphtalin angewandt und dessen Werth als Correction in Rechnung gebracht.

Uebersicht.

		Wärmewerth:	Bildungswärme:
Diglycolaminsäure-Nitril . .	$C_4H_5N_3$	590,8 Cal.	—42,3 Cal.
Triglycolaminsäure-Nitril . .	$C_6H_6N_4$	846,2 „	—75,2 „

Hingewiesen sei zunächst auf die ungemein hohe endotherme Bildungswärme dieser Verbindungen. D. h. die den Elementen $C_4 + H_5 + N_3$ innewohnende Energie ist nicht ausreichend, um sie zu der Verbindung C_4H_5N vereinen zu können, es muss den Elementen, um sie zur Verbindung zu bringen, noch 42,3 Cal. an fremder Energie zugeführt werden.

Ebenso muss den Elementen $C_6+H_5+N_4$ noch 75,2 Cal. an fremder Energie zugeführt werden, um sie zu der Verbindung $C_6H_6N_4$ zu bringen.

Beziehungen der Nitrile zu den Säuren.

Die Nitrile entstehen aus den Säuren, indem die Carboxyle der Säuren durch je eine Atomgruppe CN ersetzt werden. Dem entsprechen folgende thermische Reactionen:

Diglycolaminsäure	396,3	+97,2 Cal. × 2.
— Nitril	590,8	
Triglycolaminsäure	560,0	+95,4 Cal. × 3.
— Nitril	846,2	

Oder: der Ersatz einer Carboxylgruppe durch die CN-Gruppe bedingt einen Energiezuwachs von durchschnittlich 96,3 Cal.

Eine grössere Anzahl von Nitrilen ist von Berthelot und Petit[1]) untersucht. Vergleicht man diese mit den zugehörigen Säuren, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Ameisensäure, flüssig . .	61,7	90,45 Cal.
Formonitril, flüssig . . .	152,15	
Essigsäure, flüssig . . .	209,4	82,25 Cal.
Acetonitril, flüssig . . .	291,65	
Propionsäure, flüssig . . .	367,4	79,3 Cal.
Propionitril, flüssig . . .	446,7	
Benzoësäure, fest	771,7	94,2 Cal.
Benzonitril, flüssig . . .	865,9	

[1]) Ann. Chim. [6] 18, 107.

Orthotoluylsäure, fest . .	929,4	101,3 Cal.
Tolunitril, fest	1030,7	
Malonsäure, fest	207,2	93,9 Cal. × 2.
Malonnitril, fest	395,1	
Bernsteinsäure, fest . . .	356,8	94,1 Cal. × 2.
Succinonitril, fest	545,0	
Glutarsäure, fest	515,0	92,4 Cal. × 2.
Glutaronitril, flüssig . . .	699,8	

Die thermischen Reactionen, welche sich aus diesen Zahlen ergeben, gehen so weit auseinander, dass die Bestimmungen des Wärmewerthes vieler dieser Verbindungen sehr revisionsbedürftig erscheinen.

Hydrirung der Nitrile.

Ebenso wie wir oben S. 489 die Glycolaminsäure durch Anlagerung von H_2 in Essigsäure und Ammoniak, die Diglycolaminsäure in Essigsäure und Glycolaminsäure, die Triglycolaminsäure in Essigsäure und Diglycolaminsäure gespalten haben, wobei jedesmal für die Aufnahme von H_2 ein Wärmezuwachs von 44 Cal. beobachtet wurde, so können wir das Diglycolaminsäure-Nitril durch Anlagerung von $2H_2$ in 1 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Acetonitril, das Triglycolaminsäure-Nitril durch Anlagerung von $3H_2$ in 1 Mol. Ammoniak und 3 Mol. Acetonitril zerlegen.

Hiernach haben wir:

$$NH(CH_2.CN)_2 + 2H_2 = NH_3 + 2CH_3.CN$$
$$N(CH_2.CN)_3 + 3H_2 = NH_3 + 3CH_3.CN.$$

Den Werth des festen Acetonitrils leiten wir nach den oben gefundenen Beziehungen der Nitrile und Säuren ab. Hiernach ist sein Werth um 96,3 Cal. höher als der der festen Essigsäure, also 206,7 + 96,3 = 303,0 Cal.

Den Werth des Ammoniaks nehmen wir für den hypothetisch festen Zustand mit 71,9 Cal. an. Hiernach haben wir:

$NH_3 + 2CH_3.CN$ . . .	677,9	43,6 Cal. × 2.
$NH(CH_2.CN)_2$	590,8	
$NH_3 + 3CH_3.CN$ . . .	980,9	44,9 Cal. × 3.
$N(CH_2.CN)_3$	846,2	

Wir finden daher hier für den Hydrirungsvorgang genau dieselben Werthe wie oben.

Ueberführung der Nitrile in Glycolaminsäuren und Ammoniak.

Durch Anlagerung der Elemente von 4 Mol. Wasser lässt sich das Diglycolaminsäure-Nitril in 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Diglycolaminsäure verwandeln. Nehmen wir dabei das Ammoniak im freien Zustande, als Gas, mit 90,6 Cal., die

Diglycolaminsäure, fest, mit 396,3 Cal., das Nitril mit 590,8 Cal. an, so ergiebt sich folgende Wärmetönung:

$$NH.(CH_2.CN)_2 + 4H_2O = 2NH_3 + NH(CH_2.COOH)_2 + 13{,}3 \text{ Cal.}$$

Ebenso wird das Triglycolaminsäure-Nitril durch Anlagerung der Elemente von 6 Mol. Wasser in 3 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Triglycolaminsäure verwandelt nach folgender Bildungsgleichung:

$$N(CH_2.CN)_3 + 6H_2O = 3NH_3 + N(CH_2.COOH)_3 + 14{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Nitrile enthalten daher vermöge ihrer endothermen Bildung so viel Energie, dass sie ohne das Hinzukommen fremder Energie nicht allein die im freien Ammoniak und in der freien Säure enthaltene Gesammtenergie zu liefern vermögen, sondern es gestaltet sich der Process noch exotherm unter Abgabe einer grossen Energiemenge, die sogar um den Gesammtbetrag der Neutralisationswärme noch erhöht wird, wenn man die Säuren und das Ammoniak nicht im freien Zustande austreten, sondern sie sich zu Ammoniumsalzen vereinen lässt. Es erklärt sich hieraus die leichte Ueberführung der Nitrile in die Säuren, welche durch Erwärmen mit Barytwasser bewirkt wird.

Bildung der Nitrile.

Die Glycolaminsäure-Nitrile entstehen durch Einwirkung von Formaldehyd auf Cyanwasserstoff und Ammoniak:

$$2CH_2O + 2HCN + NH_3 = NH(CH_2.CN)_2 + 2H_2O$$

und

$$3CH_2O + 3HCN + NH_3 = N(CH_2.CN)_3 + 3H_2O.$$

Um die Bildung der Nitrile thermisch studiren zu können, müsste der Wärmewerth des Formaldehyds bekannt sein. Leider ist dies nicht der Fall und es wird auch kaum möglich sein, den flüssigen Formaldehyd in einer für die thermische Untersuchung genügend reinen Form darzustellen. Einen Annäherungswerth wird man aber erhalten, und dieser genügt vorläufig, wenn man die Annahme macht, dass Formaldehyd und Acetaldehyd in ähnlichem Verhältnisse wie Ameisensäure und Essigsäure zu einander stehen. Da der Wärmewerth des flüssigen Acetaldehydes nach Berthelot und Ogier[1]), in guter Uebereinstimmung mit Thomsen's Bestimmung, 275,5 Cal. beträgt, und da der Wärmewerth der Essigsäure um 147,7 Cal. höher liegt als der der Ameisensäure, so wird der Wärmewerth des Formaldehyds im flüssigen Zustande 275,5 — 147,7 = 127,8 Cal.

Nimmt man den Wärmewerth von flüssigem Cyanwasserstoff mit Berthelot zu 152,15 Cal. an, einer Zahl, die ebenfalls mit Thomsen's Ermittelung in gutem Einklange steht, und stellt man den Werth des Ammoniaks mit 90,6 Cal. in Rechnung, so ergiebt sich bei der Bildung der beiden Nitrile folgende Wärmetönung:

$$2CH_2O \text{ (flüssig)} + 2HCN \text{ (flüssig)} + NH_3 \text{ (Gas)} = NH(CH_2.CN)_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (flüssig)} + 59{,}7 \text{ Cal.}$$

[1]) Ann. Chim. [5] 23, 199.

und $3CH_2O$ (flüssig) + $3HCN$ (flüssig) + NH_3 (Gas) = $N(CH_2 . CN)_3$ (fest) + $3H_2O$ (flüssig) + 84,2 Cal.

Die Reaction erfolgt daher unter Freiwerden grosser Energiemengen, und es verhält sich die freiwerdende Energie in beiden Fällen wie die Zahl der in Reaction tretenden Moleküle des Aldehyds oder wie 2:3.

Bei der ungemein grossen Reactionsfähigkeit des Formaldehydes erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass die Differenz des Wärmewerthes von Formaldehyd und Acetaldehyd noch geringer ist, als die von Ameisensäure und Essigsäure, und dass also der Werth des Formaldehyds höher als angenommen ist. Ist dies aber der Fall, so ist die ohnehin schon hohe Wärmetönung der Processe noch grösser als hier berechnet ist. Es ist in obigen Bildungsgleichungen das Ammoniak als Gas, mit seiner vollen chemischen Energie, eingesetzt worden. Will man von letzterer absehen und das hypothetische Ammoniak mit dem Wärmewerthe von 71,0 Cal. annehmen, so bleiben die Bildungen immer noch stark exotherm, sie nehmen unter dieser Bedingung die Werthe +41,0 Cal. und 65,5 Cal. an.

Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester;

von

C. H. v. Hoessle.

(Mittheilung aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.)

In der Literatur findet sich eine irrthümliche Angabe über den Methylester der Paraoxybenzoësäure. — Ladenburg und Fitz[1]) haben denselben so dargestellt, dass sie ein Gemenge von Paraoxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte im Rohr auf 120° erhitzten, und das Produkt nach Entfernung des Jodkaliums der Destillation unterwarfen.

Der Ester soll als eine bei 17° schmelzende, bei 283° siedende Verbindung erhalten werden, welche aus Aether in grossen Tafeln krystallisirt. — Die Schmelzpunktsangabe erscheint auffällig, wenn man bedenkt, dass der Aethylester bei 113° schmilzt; und so hat auch die nachfolgende Untersuchung gezeigt, dass die beiden Autoren nicht den reinen Paraoxybenzoësäuremethylester unter den Händen gehabt haben.

Verfährt man genau nach der Angabe von Ladenburg und Fitz, so gelangt man nur zu einem allerdings niedrig schmelzenden Gemisch von Paraoxybenzoësäuremethylester, Anissäuremethylester und Phenol.

Eine Reinigung des Esters durch Destillation möchte ich nicht empfehlen, da eine erhebliche Zersetzung dabei stattfindet.

---

[1]) Ann. Chem. 141, 250.

Auf dreierlei Art dargestellt, zeigt der Ester den constanten Schmelzp. 131°.

I. Esterification mit conc. Schwefelsäure.

Paraoxybenzoësäure wird in Methylalkohol gelöst und mit etwa 20% des Alkoholgewichts conc. Schwefelsäure einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Ester sodann durch Verdünnen mit Wasser gefällt, filtrirt und mit Ammoniumcarbonat gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. — Der Methylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form sternförmig verwachsener Nadeln, aus reinem Alkohol beim Verdunsten in schönen, grossen Formen des monoklinen Systems. Schmelzp. 131°. Siedep. nicht genau zu bestimmen, 270°—280°.

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_8O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,1	62,8	62,9 %
H	5,26	5,3	5,5 „ .

Die auf kryoskopischem Wege ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen entsprachen der einfachen Formel.

Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird der Ester verseift; HCl fällt alsdann aus der Lösung Paraoxybenzoësäure, welche durch Krystallform und Schmelzp. 210° identificirt wurde.

p-Acetoxylbenzoësäuremethylester.

Die Acetylverbindung wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Sie krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln; ist leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Schmelzp. 85°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	61,85	61,87 %
H	5,15	5,45 „ .

Benzoylverbindung: Erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid; stellt feine, weisse Nadeln vom Schmelzp. 135° dar. — Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

II. Esterification mit HCl.

In ebenfalls quantitativer Ausbeute erhielt ich den Ester durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas. Derselbe krystallisirte in dem Maasse, als er sich bildete, aus der methylalkoholisch-salzsauren Lösung in Form tafelförmiger, monokliner Krystalle aus. Schmelzp. 131°. Acetylderivat, Schmelzp. 85°. Benzoylderivat, Schmelzp. 135°.

III. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Paraoxybenzoësäure in alkoholischer Suspension wurde der Ester mit allen schon beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Berichtigung;

von

J. W. Brühl.

Infolge einer gütigen Mittheilung des Herrn Prof. Stohmann nehme ich Veranlassung, einige in der Tabelle auf S. 263 dies. Journ. [2] 49 enthaltenen Ungenauigkeiten richtig zu stellen.

Für die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe bin ich von dem von Louguinine angegebenen Werthe für das Heptan, 1137,4 Cal., ausgegangen, welcher wahrscheinlich nicht ganz correct ist. Nach den neusten Mittheilungen Stohmann's (dies. Journ. [2] **49**, 122) ist der genauere Werth 1152,3 Cal. für flüssiges Heptan. Alsdann ergiebt sich als Wärmewerth der Aethylenbindung aus Octan und Isodibutylen 55,8 Cal. (anstatt 40,9 Cal.) und aus Dekan und Diamylen 37,9 Cal. (anstatt 23,0 Cal.).

Der für Maleïnsäure von Louguinine gefundene und von mir benutzte Werth 331,3 Cal. ist neuerdings von demselben Autor auf 326,9 Cal. reducirt worden, sehr nahe mit Stohmann's Befund (326,3 Cal.) übereinstimmend. Zwischen Bernsteinsäure und Maleïnsäure ergäbe sich dann die Differenz zu 28,9 Cal. (anstatt 24,5 Cal.) nach Louguinine (30,5 Cal. nach Stohmann).

Endlich ist der von mir für die Stearinsäure nach früheren Bestimmungen Stohmann's (dies. Journ. [2] **31**, 299) angenommene Werth 2677,8 Cal., nach den neusten Messungen dieses Forschers (dies. Journ. **49**, 109) zu berichtigen auf 2711,8 Cal.[1]) Hiernach ergiebt sich als Wärmewerth der Aethylenbindung aus Elaïdinsäure und Stearinsäure 47,5 Cal. (nicht 13,5 Cal.) und aus Oelsäure und Stearinsäure 42,6 Cal. (anstatt 8,6 Cal.)

Der Wärmewerth der Aethylenbindung würde nach diesen Berichtigungen nicht zwischen 8,6 Cal. und ca. 50 Cal. schwanken, wie ich angab, sondern ungefähr zwischen 24 Cal. und 56 Cal., was sich mehr den Angaben Stohmann's (dies. Journ. [2] **45**, 494, **46**, 546 [1892]), nämlich etwa 30 bis 50 Cal., nähert.

Im übrigen haben diese Berichtigungen auf das Resultat meiner Untersuchungen keinen Einfluss.

Heidelberg, im April 1894.

---

[1]) Die kurz vor der meinigen erschienene Abhandlung Stohmann's, welche diese neuen Bestimmungen für Stearinsäure und für Heptan enthält, ist mir übrigens erst während der Correctur bekannt geworden, und diese Aenderungen sind leider unbemerkt geblieben.

Herrn C. Duisberg zur Erwiderung;

von

P. Heermann.

Die von C. Duisberg in dies. Journ. 49, [2] S. 320 veröffentlichten Bemerkungen veranlassen mich zu folgenden Zeilen. Wohl ist mir bekannt, dass verschiedentlich versucht worden ist, das von mir wissenschaftlich bearbeitete Gebiet für technische Zwecke nutzbar zu machen, doch habe ich es durchaus nicht für angebracht gehalten, die gesammte diesbezügliche Patentlitteratur in meine Abhandlung hineinzubringen, schon weil diese bei einer wissenschaftlichen Besprechung erst in zweiter Reihe zu interessiren vermag. Die von mir angeführten Beispiele hatten vielmehr lediglich zum Zweck, ganz allgemein zu zeigen, dass die von mir näher beschriebene Amidonaphtetolsulfosäure sich bis zu einem gewissen Grade für die Farbendarstellung eignet und ich dieses durch Nennung einiger von mir näher studirter, daraus resultirender Farbstoffe illustrirte.

Ferner mache ich Hrn. C. Duisberg bemerklich, dass auch bereits vor den von ihm genannten Daten Versuche angestellt worden sind, — und zwar nicht von Hrn. C. Duisberg — die Amidonaphtetolsulfosäure farbentechnisch zu verwenden[1]), Versuche, die Hr. C. Duisberg übergeht. Da diese Versuche Hrn. C. Duisberg wohl kaum unbekannt geblieben sein konnten, so hätte er am allermeisten bei Gelegenheit seiner Richtigstellung auf dieselben hinweisen können, um so mehr als sie vor jenen die Priorität besitzen.

Crefeld, im Mai 1894.

Notiz über Phenylisoxazolonimid.

Herr von Rothenburg stellt im letzten Heft der „Berichte“[2]) Betrachtungen über die Constitution des aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Produktes an und übersieht dabei, dass vor längerer Zeit mein Schüler Burns[3]) dieselbe, auf ähnlichem Wege dargestellte Verbindung in genau der gleichen Weise gedeutet hat, nämlich als Phenylisoxazolonimid. Die glatte Umwandlung desselben in das Phenylisoxazolon diente als Beweis. — Auch auf die Möglichkeit, dass die fragliche Verbindung als tautomeres Phenylamidoisoxazol reagire, wurde hingewiesen (a. a. O. S. 127). E. von Meyer.

---

[1]) Z. B. D.R.P. A. 2944 von L. Casella u. Co. vom 27. März 1889 (veröffentl. 25./9. 1890).

[2]) Bd. 27, 1095.

[3]) Dies. Journ. [2] 47, 123.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXL. Ueber die Constitution des Benzols;

von

Ad. Claus.

In dem neusten Heft dieses Journals[1]) ist eine „Februar 1894“ dairte Abhandlung von J. W. Brühl abgedruckt, in welcher unter dem Titel: „Nene Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols“ zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel aus einigen neuen physikalischen Bestimmungen die Unrichtigkeit der Claus'schen Diagonal- oder Central-Formel herzuleiten versucht wird. — So ausserordentlich ausgedehnt und weitläufig die Brühl'schen Ausführungen sind, so kurz kann ich mich denselben gegenüber im Allgemeinen bei ihrer Widerlegung fassen: denn offenbar ist der Verfasser gar nicht darüber orientirt, was die Claus'sche Centralformel ist; und daher treffen die Brühl'schen Angriffe gar nicht auf meine Diagonalformel zu, sondern sind gegen eine Benzolformel[2]) mit neun einfachen Bindungen gerichtet, gegen deren Identificirung mit meiner Centralformel ich mich seit einer Reihe von Jahren wiederholt auf das nachdrücklichste verwahrt habe, welche aber trotzdem immer und immer wieder von Neuem bald von dieser bald von jener Seite, sei es aus wirklicher Unkenntniss, sei es aus einer gewissen Liebhaberei zum Ausgangspunkt für die Bekämpfung meiner Benzolformel gewählt wird.

Was die „neuen Beiträge“ in Brühl's Abhandlung anbetrifft, so beschränken sich dieselben, soweit damit „neues Beobachtungsmaterial“ gemeint sein soll, auf die Bestimmungen der Dichte und der Brechungsindices für „Dihydrobenzol“, „Tetrahydrobenzol“, „Hexylen“ und Phtalsäureäthylester“ (S. 239—241). Auf Grund dieser, wohl besonders wegen der beiden ersten Substanzen werthvollen Daten und

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 201 ff.

[2]) Vergl. z. B. S. 207, 235, 259 u. s. w.

unter Zugrundelegung der durch Berechnung (S. 242—249) abgeleiteten Zahlen für Hexahydrobenzol ist die Tabelle I (S. 250—251) complettirt und so für die Reihe: Benzol, Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Hexahydrobenzol, Hexan, Hexylen, Diallyl und Dipropargyl eine vollständige Uebersicht der volumetrischen und spectrometrischen Constanten gewonnen worden. Vergl. Tafel I, dies. Journ. [2] 49, 250—251. Das aus den Zahlenwerthen dieser Tabelle sich ableitende allgemeine Ergebniss stellt sich zunächst für die Gruppe vom Benzol bis zum Hexan in der Art, dass in den sämmtlichen Columnen die Differenzen: Benzol zu Dihydrobenzol — Dihydrobenzol zu Tetrahydrobenzol — Tetrahydrobenzol zu Hexahydrobenzol — eine gewisse Continuität zeigen, zu welcher die Differenzen: Hexahydrobenzol zu Hexan, unverkennbar einen auffallenden Gegensatz bilden. Will man nun die Differenzen in diesen physikalischen Constanten mit der Art der Bindung, durch deren Lösung jedesmal das folgende Glied aus dem vorhergehenden sich ableitet, in Zusammenhang bringen, so folgt für die Bindungsbeziehungen zwischen Benzol und Hexan, dass die bei den drei ersten Additionen von je H_2 gelösten Benzolbindungen unter einander im Wesentlichen gleich, oder wenigstens analog functioniren, dagegen durchaus und principiell verschieden von derjenigen Benzolbindung erscheinen müssen, mit deren Sprengung der Uebergang von Hexahydrobenzol zu Hexan verknüpft ist.

Mit dieser Ableitung würde sich, wie Brühl sehr richtig geschlossen hat, die Auffassung, dass im Benzol neun gewöhnliche einfache, also neun gleichartige Bindungen vorhanden seien, nicht in Einklang bringen lassen. Allein diese Auffassung entspricht überhaupt nicht den an die Benzolformel zu stellenden Anforderungen und, um zu dieser Erkenntniss zu gelangen, haben die Chemiker nicht auf die physikalische Arbeit des Herrn Brühl zu warten gebraucht, sondern schon seit einer ganz erklecklichen Anzahl von Jahren ist gegen diese Formel z. B. der entscheidende Einwand geltend gemacht worden, dass sie dem Unterschied von Para- und Ortho-Stellungen nicht Rechnung trägt; und für den Literaturkundigen brauche ich wohl kaum besonders hinzuzufügen, dass

ich bereits vor 12 Jahren[1]), im Jahre 1882 — also etwa zu der Zeit, in welcher diese Verhältnisse zuerst näher zur Erörterung kamen, ausdrücklich hervorgehoben habe, dass meine Diagonalformel mit der Annahme von neun einfachen, einander gleichen Bindungen absolut Nichts zu thun hat, sondern dass sie von den sechs gewöhnlichen Bindungen, welche als peripherische den Ringschluss des Benzolkernes bewirken, als wesentlich verschieden die drei centralen Bindungen unterscheidet, welche, durch die sich im Mittelpunkt schneidenden Diagonalen dargestellt, dadurch besonders charakterisirt sind, dass sie die Bildung der sogenannten Additionsprodukte des Benzols vermitteln. Einige Jahre später[2]) (1887) habe ich dann bei der näheren Präcisirung des Begriffes dieser centralen Bindungen ausgeführt:

„dass durch das Zusammentreffen dieser drei, durch die Diagonalen dargestellten, inneren Bindungen in einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt eine Verschmelzung dieser drei Anziehungsausgleichungen bewirkt ist, derart dass nun alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkernes vermittelst der Aufwendung von je einer Valenz in einer directen gemeinschaftlichen Verbindung stehen, und dass gerade in dieser eigenartigen Bindungsform von sechs Valenzen in einem Centrum das wesentliche charakteristische Moment der aromatischen Verbindungen zu erblicken ist."

Zugleich wurde aber schon damals[3]) ganz besonders betont:

„dass die centrale Diagonalformel nach dieser Auffassung durchaus nicht einen Gegensatz zur Kekulé'schen Benzolformel bildet, sondern im Gegentheil die letztere als einen speciellen Fall in sich einschliesst."

Wie man sieht, stehen alle die Beobachtungen und die aus ihnen abgeleiteten Daten, welche Brühl gegen meine centrale Benzolformel zu verwerthen versucht hat, mit derselben, sofern man ihr nicht geflissentlich eine falsche Deutung unterschiebt, in vollster Uebereinstimmung, jedenfalls mindestens in gleich guter Uebereinstimmung, wie mit der

[1]) Ber. 15, 1407. [2]) Das. 20, 1424. — Dies. Journ. [2] 37, 458 ff.
[3]) Dies. Journ. [2] 37, 462.

Kekulé'schen Benzolformel. Ja, wenn man die Unterschiede in den Differenzen, welche sich für die Aufnahme von je zwei Wasserstoffatomen bei dem Uebergang von Benzol zu Hexahydrobenzol ergeben, nach Brühl'schem Muster[1]) im Interesse der Diagonalformel ausnützen wollte, dann würde es leicht gelingen zu zeigen, dass diese Unterschiede in der Annahme,

> bei der ersten Addition geht die volle Centralbindung in eine partielle Centralbindung über, — bei der zweiten Addition wird diese letztere in eine Doppelbindung übergeführt — und bei der dritten Addition wird diese Doppelbindung zu einer einfachen gelöst,

eine bessere Erklärung finden, als in der Annahme, dass bei allen drei Additionsvorgängen immer in ganz gleicher Weise je eine Doppelbindung zur Lösung gelange.

Im Uebrigen ergeben sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Dichte nimmt ab:	Mol.-Vol. nimmt zu:	Brechungs-Index nimmt ab:	Spec. Refr. nimmt ab:	Mol. Refr. nimmt zu:	Spec. Dispersion nimmt ab:	Mol. Dispersion nimmt ab:
	um:	um:	um:	um:	um:	um:	um:
Benzol	0,0321	5,71	0,0269	0,0033	0,40	0,0022	0,15
Dihydrobenzol	0,0376	6,85	0,0264	0,0014	0,54	0,0033	0,24
Tetrahydrobenzol	0,0202	5,99	0,0175	0,0022	0,69	0,0017	0,12
Hexahydrobenzol							
Diallyl	0,0055	3,90	0,0042	0,0003	0,68	0,0012	0,08
Hexylen	0,0222	7,17	0,0205	0,0052	0,25	0,0025	0,19
Hexan							

für keine der aufgeführten physikalischen Constanten die Aenderungen, welche einerseits der Uebergang von Diallyl in Hexylen, andererseits der von Hexylen in Hexan bedingt, als annähernd gleiche. Im Gegentheil stellen sich hier, wo es sich doch in beiden Fällen so gut wie sicher jedesmal um die Lösung einer doppelten Bindung handelt, noch merklich bedeutendere Abweichungen heraus, als sie für die Reihe Benzol-Hexahydrobenzol constatirt sind.

[1]) Vergl. unten S. 513.

Wie man sieht, irgend einen weiteren Schluss über die Natur der drei, den Uebergang von Benzol in Hexamethylen vermittelnden Bindungen gestatten die von Brühl gebrachten „neuen Beiträge“ auch nicht; sie bestätigen lediglich die auf chemischem Wege längst festgestellte Thatsache, dass die achtzehn, den Zusammenhalt des Benzolkerns bewirkenden Kohlenstoffvalenzen nicht in Form von neun gewöhnlichen einfachen, unter einander gleichen Bindungen functioniren, sondern dass jedenfalls sechs dieser Valenzen Bindungen repräsentiren, welche von den anderen sechs Bindungen wesentlich verschieden sind. — Wenn daher Brühl seine hierauf bezüglichen Betrachtungen S. 257 mit der Behauptung abgeschlossen hat:

> *„aus dem physikalischen Verhalten der acht Hexanabkömmlinge folge, dass für das Benzol die Kekulé'sche Constitutionsformel die wahrscheinlichste bleibe.“*

so ist diese Behauptung gegenüber meiner Centralformel in jeder Hinsicht durchaus ungerechtfertigt und lässt sich wohl nur auf Missverstehen oder auf Unkenntniss der Diagonalformel seitens des Verfassers zurückführen.

Indessen an einer Stelle in seiner langen Abhandlung verräth Brühl doch, dass er auch einmal von dem richtigen Sinn und der wahren Bedeutung meiner Centralformel etwas gehört oder gelesen hat, denn S. 212 heisst es wörtlich:

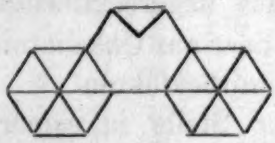
> *„Die Diagonalformel in der ihr neuerdings von Claus gegebenen Interpretation erscheint in der Anwendung auf das Benzol selbst und die einkernigen aromatischen Verbindungen nicht sehr wesentlich verschieden von der Armstrong-von Baeyer'schen centrischen Formel.“*

Offenbar hat Brühl hier den richtigen Begriff der Centralformel — nicht mehr die neun einfachen Bindungen — im Auge; da er aber die, wie oben gezeigt, bereits vor zwölf Jahren von mir gegebene Definition als „neuerdings“ gegeben bezeichnet, so wird man wohl das Richtige treffen mit der Vermuthung, dass er sich diese Kenntniss auch erst durch „eine nachträgliche Durchsicht der Litteratur“[1]) erworben hat.

[1]) Vergl. S. 212, einige Zeilen nach der oben citirten Stelle.

Wäre das nicht so, so könnte der Verfasser nicht meinen, „die Diagonalformel erschiene nicht wesentlich verschieden von der Armstrong-von Baeyer'schen centrischen Formel," er müsste wissen, dass die letztere Formel aus der Diagonalformel entwickelt ist und dass auch die Benennung „centrische Formel"[1]) meiner Bezeichnung „central" nachgebildet wurde: Der Verfasser würde also wohl umgekehrt haben sagen müssen, „die centrische Formel Baeyer's erscheine .... nicht sehr wesentlich verschieden von der Claus'schen Diagonalformel."

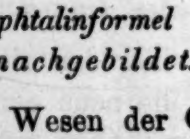
Was für eine Vorstellung überhaupt aber sich Brühl von der vermeintlich erst „neuerdings" gegebenen Interpretation der Diagonalformel macht und wie er den ganzen Begriff der Centralbindung total missverstanden hat und verkennt, das hat er noch auf derselben Seite (212) seines Aufsatzes in höchst charakteristischer Weise verrathen. Daselbst ist nämlich die Formel des Phenanthrens, wie sie diesem Körper „entsprechend der Auffassung von Claus zukommen soll", in folgender Weise wiedergegeben:



;

und zu diesem seltsamen Formelausdruck wird in einer besonderen Anmerkung die noch seltsamere Erklärung gegeben:

„Nach Claus wäre die Naphtalinformel eigentlich so zu schreiben:



;

dieser letzteren Naphtalinformel sei denn auch die obige Phenanthrenformel nachgebildet."

Während also das Wesen der Centralbindung darin besteht, dass in ihr mehrere, d. h. mehr als zwei Atome eine directe gemeinschaftliche Verbindung in einem Centrum finden, so dass bei der partiellen Centralbindung von vier, bei der vollen Centralbindung von allen sechs Kohlenstoffatomen des

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 455.

Benzolringes je eine Valenz, also im ersten Fall vier, im letzten Fall sechs Valenzen zu einer gemeinschaftlichen Ausgleichung gelangen, — meint Brühl auch für zwei Atome eine solche centrale Bindung „nachbilden“ zu können dadurch, dass er die durch Ausgleich von je einer Valenz bewirkte Bindung dieser zwei Atome nicht durch den gewöhnlichen geraden Verbindungsstrich, sondern durch einen geknickten Verbindungsstrich darstellt, so wie es die oben reproducirte Phenanthrenformel vor Augen führt.

Einen bezeichnenderen Beleg für seine missverständliche Auffassung von dem chemischen Begriff der Centralbindung hätte der Verfasser der „neuen Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols“ wohl nicht bieten können.

Nach dem Gesagten wird man es eigentlich kaum mehr besonders auffallend finden können, dass Brühl ebenso, wie er die Discussion über die Diagonalformel und ihre Bedeutung ohne genauere Kenntniss der darauf bezüglichen früheren chemischen Litteratur provocirt hat, bei Abfassung seiner „neuen Beiträge etc.“ im Februar d. J. auch von meiner, denselben Gegenstand behandelnden neuesten, genau zwei Monate vorher auch in diesem Journal erschienenen Abhandlung ohne jede Kenntniss bleiben konnte. — Dass das Letztere indessen thatsächlich der Fall gewesen sein muss, das bedarf nicht einmal eines besonderen Beweises. Wer in meinem, vom Anfang December v. J. datirten Aufsatz[1]) auf S. 578 meine präcisen Erklärungen über die Bedeutung und den Begriff der Diagonalformel und der centralen Bindung, nebst der detaillirten Wiederholung der einschlägigen Litteratur, — sodann auf S. 580 meine Widerlegung der v. Baeyer'schen Hypothese von den zwei tautomeren Benzolformeln und endlich von S. 581 an meine Ausführungen über die Bedeutung der thermochemischen Untersuchungen Stohmann's in Beziehung auf die Constitution des Benzols, speciell meine Beweisführung gegen Stohmann's Schlussfolgerung:

> *„die thermochemischen Verhältnisse des Benzols machten die Annahme von drei gleichwerthigen Doppelbindungen unmöglich.“* —

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 576 ff.

ich sage, wer diese Ausführungen in meiner letzten Abhandlung „Ueber die Constitution des Benzols“ gelesen hat oder liest, für den muss es ganz zweifellos sein, dass der Verfasser der „Neuen Beiträge etc.“ zur Zeit, als er dieselben abschloss, dem Inhalt meiner, im December vorher erschienenen Abhandlung noch durchaus ununterrichtet gegenüber stand; er hätte sonst, ich will nicht gerade sagen, seine ganze Mittheilung aufgegeben, wohl aber würde er die gegen die Diagonalformel gerichteten ebenso, wie die speciell der Kekulé'schen Benzolformel zu Gunsten gestimmten Theile seiner ausgedehnten Auseinandersetzungen sich — etwas besser überlegt haben.

Was die thermochemischen Erörterungen Brühl's anbetrifft, S. 260—284, so können dieselben an meinen, in der oben citirten Abhandlung ausgesprochenen[1]) Ansichten nicht das Mindeste ändern. Die einzige aus den Untersuchungen Stohmann's hervorgehende Thatsache, welche wirklich einen effectiven Schluss auf die Constitution des Benzols zu ziehen gestattet, ist die, dass im Benzol und im Dihydrobenzol endotherme Verbindungen vorliegen, während vom Tetrahydrobenzol an die weiterhydrirten Derivate exotherme Verbindungen sind; und diese Thatsache, der entsprechend der Wechsel im Princip der Bindungsform für die Benzolderivate zwischen die Dihydro- und die Tetrahydro-Verbindung fällt, kann, wie ich a. a. O. gezeigt habe, in einfacher Weise nur mit meiner Centralformel in Uebereinstimmung gebracht werden, nach welcher zugleich mit dem Uebergang von Dihydrobenzol in Tetrahydrobenzol auch die partielle Centralbindung in eine Doppelbindung übergeht. — Aus der differentiellen Vergleichung der, für die Molekular-Verbrennungswärmen gefundenen Werthe lässt sich ebenso wenig ein Schluss zu Gunsten irgend einer bestimmten Benzolformel folgern, wie andererseits — und das habe ich a. a. O. gleichfalls im einzelnen ausgeführt — daraus ein Argument gegen die Kekulé'sche Formel mit drei gleichen Doppelbindungen hergeleitet werden kann. — Zu dem gleichen Resultat, dass solche Wärmewerthe als Beweismaterial zur Entscheidung von Constitutionsfragen direct nicht brauchbar sind, ist übrigens auch Brühl

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 581—584.

gekommen und er vermeint sogar S. 263 durch eine neue Zusammenstellung von Verbrennungswärmen solcher fetter Verbindungen, über deren Bindungsbeziehungen wohl alle Chemiker einig sind, den Nachweis zu liefern, dass die Wärmewerthe für die Entstehung oder Lösung von Doppelbindungen in der fetten Reihe nicht nur, wie von Stohmann gelegentlich[1]) angeführt ist, zwischen 30—50 Cal., sondern sogar von 8,6 Cal. bis zu 50 Cal. schwankten, so dass, wenn man nun nach Brühl's Wunsch noch annehmen wollte, dass auch beim Uebergang von Benzol in Dihydrobenzol eine solche Doppelbindung gelöst würde, sich diese Schwankungen gar über das Intervall von 8,6 Cal. bis zu 68,8 Cal. erstrecken würden.

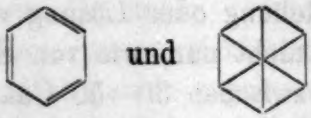
Alles das, was nun aber trotzdem an der citirten Stelle von S. 273 an versucht worden ist, um durch Combination der Unterschiede in den Wärmewerthen mit den Verschiedenheiten in der Beständigkeit der einzelnen Benzolderivate unter Hinzuziehung der Symmetrieverhältnisse der sich nach der Kekulé'schen Hypothese für diese Verbindungen ableitenden Formeln am Ende doch noch etwas zu Gunsten der Annahme von Doppelbindungen im Benzol herauszuschlagen, — hat als Hauptresultat zu der S. 282 ausgesprochenen Schlussfolgerung geführt:

> „*dass die Grundursache für die Stabilität des Benzols, wie man dies ja auch schon immer vermuthet hat, in der Symmetrie seines Baues zu suchen ist.*“

Mit diesem allerdings wichtigen und in dieser Form auch von mir rückhaltlos anerkannten Resultat steht aber die Annahme von Doppelbindungen durchaus nicht in einem zwingenden Causalnexus. Vielmehr war bei den S. 273—282 ausgeführten Speculationen und Berechnungen die Kekulé'sche Benzolformel willkürlich als unwesentliches accessorisches Hülfsmittel den Betrachtungen zu Grunde gelegt worden und ebenso gut hätte offenbar dazu auch jede andere, wenn nur symmetrisch construirte Benzolformel, wie z. B. die Diagonalformel, mit der gleichen Berechtigung und mit genau dem gleichen Effect benutzt werden können: Nirgends ist davon die Rede, dass es sich gerade um diejenige Symmetrieform

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 494. — 46, 546.

handelte, welche die Kekulé'sche Benzolformel repräsentirt. Ja, wenn man sich die beiden Constitutionsformeln, die hier in Betracht kommen, in ihrem Bau neben einander vergegenwärtigt:



so lässt sich nicht verkennen, dass die Formel mit den drei doppelten Bindungen im Vergleich zur Centralformel nur einen recht untergeordneten Grad von Symmetrie repräsentirt. Denn während in der Diagonalformel eine jede durch den Mittelpunkt des gleichseitigen Sechsecks gehende Durchschnittslinie dasselbe in zwei absolut symmetrische Hälften theilt, lassen aus dem gleichseitigen Sechseck mit Kekulé'scher, abwechselnd einfacher und doppelter Bindung nur diejenigen drei Durchschnitts-Linien zwei symmetrische Theile entstehen, welche zugleich durch den Mittelpunkt des Sechsecks und durch die Mittelpunkte je zweier gegenüber liegender Seiten gehen: Alle die anderen, unendlich vielen, durch den Mittelpunkt des Sechsecks gehenden Durchschnittslinien, welche die letztere Bedingung nicht erfüllen, zerlegen das gleichseitige Sechseck der Formel mit drei symmetrisch gestellten Doppelbindungen in zwei nicht symmetrische Theile!

Wenn also Brühl S. 282 dennoch fortfährt:

> *„Die von Kekulé ... dem Benzol beigelegte Structurformel sei also die einzige, welche in dem volumetrischen und in dem optischen Thatbestand begründet, auch im thermischen Verhalten Bestätigung findet.“*

so brauche ich wohl zur Widerlegung der einen, wie der anderen der in diesem Satz enthaltenen Behauptungen meinen theils im Vorstehenden, theils weiter oben gegebenen Ausführungen Nichts weiter hinzuzufügen. Wenn es dann aber S. 282 wörtlich weiter heisst:

> *„Wir wissen jetzt, dass bei der Entstehung der „benzolischen“ Aethylenbindungen eine bedeutend grössere Wärmemenge austritt als bei der Bildung der hydrobenzolischen und der olefinischen“* u. s. w.

so scheint es mir dieser Behauptung gegenüber denn doch unabweislich nöthig, eingehender und im Einzelnen zu zeigen, dass dieselbe — wie auch Brühl[1]) selbst schon halb gefühlt hat — nur in einem Kreisschluss besteht. — Denn auch nach den „neuen Beiträgen" Brühl's „zur Frage nach der Constitution des Benzols" wissen wir irgend etwas Sicheres und Bestimmtes von „benzolischen Aethylenbindungen" durchaus nicht. Und wenn der genannte Verfasser seine, von der Voraussetzung der Doppelbindungen im Benzol ausgehenden Ausführungen, nach denen ja die betreffs der Wärmewerthe vorliegenden Thatsachen mit dieser Annahme unter bestimmten Gesichtspunkten in Einklang gebracht werden könnten, für einen Beweis dafür ausgiebt, dass nur diese Annahme und keine andere zulässig sei, und den Schluss zieht, es sei damit das Vorhandensein von Aethylenbindungen im Benzol nachgewiesen, — so ist das eben ein rechter echter Trugschluss!

Die von ihm ausgeführten Combinationen von Wärmewerth und Beständigkeit mit Symmetriebeziehungen mögen recht gut mit der Annahme von Doppelbindungen im Benzol zusammenpassen, abhängig von dieser Annahme derart, dass sie nicht ebenso gut auch auf Grundlage jeder anderen symmetrischen Benzolformel abzuleiten wären, sind sie nicht! Aus ihnen die Kekulé'sche Benzolformel als einzige Möglichkeit folgern, ist daher in der That ein Fehlschluss!

Es bliebe nun endlich noch übrig, das einer kurzen Betrachtung zu unterziehen, was auf chemischem Gebiet Brühl zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel, resp. zu Ungunsten der Diagonalformel hat auslegen wollen. — In dieser Beziehung ist es zunächst die S. 235 ausgesprochene Behauptung:

> „*Dagegen wird die Kekulé'sche Benzolformel, chemisch allen übrigen ebenbürtig*," u. s. w.

welche auffallen muss und welche mir eine frühere chemische Aeusserung desselben Verfassers ins Gedächtniss zurückruft, die ich schon längst als bezeichnend für Brühl's ganze chemische Auffassung und Anschauungsart zur Sprache gebracht

[1]) A. a. O. S. 282, Anmerk.

hätte, wenn sich eben gerade eine passende Veranlassung dazu geboten hätte.

Ich meine die Schlussbetrachtung[1]), welche Brühl der experimentellen Arbeit von R. Braunschweig: „Ueber die Ester der Camphersäure“ zur näheren Interpretation der einzelnen Erscheinungen angehängt hat. In dieser Arbeit ist nachgewiesen, dass die beiden Säureeigenschaften der Camphersäure von ungleichem Werth sind, und dass daher je zwei verschiedene saure Ester mit demselben Alkyl existiren, von denen direct durch partielles Esterificiren immer nur der eine erhalten werden kann, während der andere, isomere saure Ester bei der partiellen Verseifung immer aus dem neutralen Ester entsteht. — Diese letztere Thatsache, „dass bei der partiellen Verseifung derjenige Alkylrest, welcher zuerst eingeführt wurde, immer zuerst austritt,“ scheint Brühl „auffallend und manchem überraschend zu sein“ und veranlasst ihn zu dem Ausspruch (wörtlich):

> *„Denn nach den altgewohnten, uns noch im Blute steckenden Anschauungen sollte man gerade das Umgekehrte erwarten: dass nämlich die stärkere Säure den beständigeren Ester liefert und in der Camphersäure der zuerst in Reaction tretende Säurecomplex, als der stärkere, auch das betreffende Alkyl fester gebunden enthält.“*

Hier zeigt sich so recht klar, und das ist für die meisten chemischen Behauptungen Brühl's auch in seinen „neuen Beiträgen zu der Frage nach der Constitution des Benzols“ charakteristisch, wie wenig er — ich möchte sagen — „die wirkliche chemische Situation“ bei der Betrachtung und Beurtheilung chemischer Reactionen zu erkennen und heraus zu finden vermag! — Denn dass der bei der Esterification der Camphersäure zuerst in Reaction tretende Säurecomplex auch der stärkere ist und den, an und für sich betrachtet, beständigeren saueren Ester bildet, wird nicht zu bezweifeln sein, allein ebenso sicher ist es, dass bei der partiellen Verseifung durch Alkali diese grössere oder geringere Beständigkeit der Estergruppen es nicht ist, worauf es ankommt: Vielmehr ist

[1]) Ber. 25, 1811.

bei diesem Vorgang das verseifende Alkali der entscheidende Factor, und selbstverständlich wird dasselbe zuerst diejenige Estergruppe umsetzen, deren Säurecomplex seinem Bindungsstreben am meisten entspricht. Dass dieses aber der stärkere Säurecomplex, welcher auch bei der Esterbildung zuerst in Reaction tritt, ist, wird ebenso wenig einem Zweifel unterliegen. Daher muss auch der bei der Esterification zuerst gebundene Alkylrest bei der Verseifung zuerst wieder verdrängt werden — und nur eine ganz einseitige, chemisch durchaus unzulässige Auffassung, welche den Vorgang allein von der Seite der Esterbindung aus beurtheilen will, kann zu dem Gedanken führen, der bei der Verseifung des neutralen Campersäureesters zuerst ausgeschiedene Alkylrest müsse deshalb der weniger fest gebundene sein. — Wem also nicht ein falsches Verständniss „der altgewohnten chemischen Anschauungen im Blute steckt", der wird die besprochenen Verseifungsvorgänge durchaus nicht auffallend finden können, — der wird sich aber auch andererseits nicht weniger gegen die weitere Brühl'sche Behauptung verwahren:

„im Lichte der jetzigen Dissociationstheorie der Elektrolyte seien diese alten Anschauungen von Grund aus umzukehren."

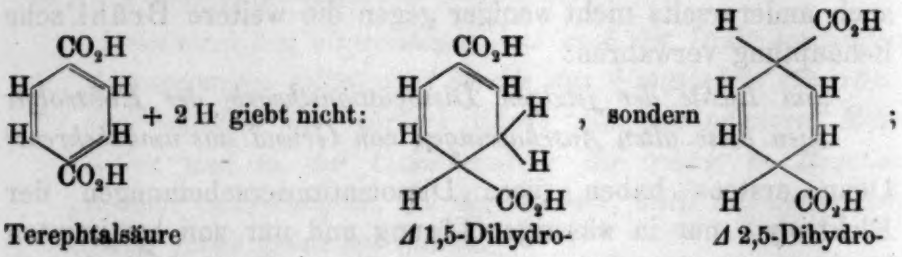
Denn erstens haben diese Dissociationserscheinungen der Elektrolyte nur in wässriger Lösung und nur von bestimmten Verdünnungen an Geltung, — zweitens aber haben sie mit den Estern und deren Umsetzungen absolut gar Nichts zu thun, da die Ester bekanntlich — und das wird auch Brühl nicht neu sein — gar keine Elektrolyte sind!

Wende ich mich nach diesen kurzen Betrachtungen zurück zu den neueren Beiträgen etc. Brühl's, so scheint mir zunächst die oben schon citirte allgemeine Behauptung:

„Die Kekulé'sche Benzolhypothese sei allen übrigen gewachsen."

einer besonderen Behandlung und eingehenderen Widerlegung nicht mehr zu bedürfen: Müssen doch einem Jeden, der mit der chemischen Litteratur einigermassen vertraut ist, die zahlreichen und mannigfachen Thatsachen, welche immer von Neuem zu den schweren Bedenken gegen die Kekulé'sche

Formel Veranlassung gegeben haben, allmählich ebenso bekannt sein, wie die Ergebnisse und der Verlauf der dadurch hervorgerufenen Discussionen. — Nur in Betreff einer speciellen Reaction muss ich auf meine, schon vor mehreren Jahren[1]) geltend gemachten Bedenken hier zurückkommen, da auch in dem Aufsatz von Brühl auf dieselben Reactionsvorgänge wiederholt[2]) Bezug genommen ist, ohne jedoch dabei die gerade für die Frage nach der Constitution des Benzols wichtigste und vor Allem charakteristische Thatsache nur irgend wie weiter zu erwähnen: Ich meine die für die erste Hydrirung der Terephtalsäure festgestellte Thatsache! Bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel erscheint dieser Vorgang nämlich nicht als eine einfache Addition, welche sich unter Lösung einer doppelten Bindung zu einer einfachen vollzieht, sondern die Addition der beiden Wasserstoffatome erfolgt nachgewiesener Maassen paraständig, — d. h. die Terephtalsäure der folgenden Kekulé'schen Formel:



Terephtalsäure — Δ 1,5-Dihydro- — Δ 2,5-Dihydro-

und nach Ad. v. Baeyer's eigenen Worten[3]) „lässt sich dieser Vorgang so erklären:

> *„dass beide doppelte Bindungen gleichzeitig angegriffen werden, indem sich je ein Wasserstoffatom mit den beiden α-Kohlenstoffatomen verbindet und die beiden frei gewordenen Valenzen der zwei β-Kohlenstoffatome zu einer neuen doppelten Bindung in der Δ^2-Stellung zusammentreten."*

Es ist diese Art der Interpretation zwar nicht gerade neu, sondern man ist seitens der Kekulé'schen Benzoltheorie bereits seit längerer Zeit für den Uebergang von Benzol in Chinon an die gleiche oder eine sehr ähnliche Auffassung

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 75.
[2]) Vergl. S. 220—232—274.
[3]) Ann. Chem. **251**, 278.

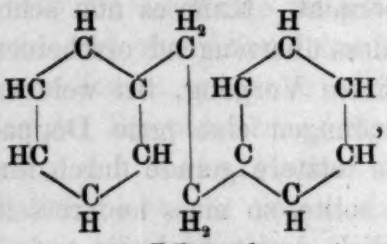
gewöhnt; allein in unserem Fall der Reduction der Terephtalsäure liegen die Verhältnisse doch insofern wesentlich anders, als die das primäre Produkt der Reaction bildende Δ2,5-Dihydroterephtalsäure notorisch eine Verbindung von ausserordentlich labilem Gleichgewicht ist, die überhaupt nur bei sehr vorsichtig ausgeführter Reaction erhalten werden kann und z. B. schon beim Erwärmen ihrer Lösungen mit Vorliebe in die Δ 1,5-Dihydroverbindung übergeht. Kann es nun schon an und für sich nicht gerade besonders überzeugend erscheinen, dass bei einem derartigen combinirten Vorgang, bei welchem unter Lösung von zwei Doppelbindungen eine neue Doppelbindung gebildet werden soll, diese letztere gerade durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet sein sollte, so muss andererseits diese ganze Erklärung, und natürlich damit auch die auf sie allein angewiesene Kekulé'sche Benzolformel, noch mehr an Wahrscheinlichkeit verlieren, wenn man bedenkt, dass die Δ 1,5-Dihydroterephtalsäure, in welche das primär entstehende Δ 2,5-Hydrirungsprodukt so ausserordentlich leicht übergeht, gerade diejenige Verbindung ist, welche nach der Kekulé'schen Formel, wenigstens nach dem von dieser vorausgesehenen einfachsten, normalen Verlauf der Reduction eigentlich direct als das primäre Produkt der Addition von zwei Wasserstoffatomen erwartet werden müsste! —

Zum Schluss wird es doch noch einiger kurzer Bemerkungen bedürfen zur Beleuchtung derjenigen Ansichten, welche Brühl von S. 283 an bezüglich der Constitution von Phenanthren und Anthracen ausgesprochen hat. Sieht man sich zunächst an, was der Verfasser, an frühere Aeusserungen Ad. v. Baeyer's[1]) anknüpfend, über die genetischen und thermodynamischen Beziehungen der beiden genannten Kohlenwasserstoffe zum Dibenzyl ausgeführt hat, so muss dabei sofort und vor Allem auffallen, dass auch hier wieder jede Berücksichtigung, ja jede Erwähnung der doch in erster Linie maassgebenden chemischen Verhältnisse vermieden ist. — Wenn auch der Uebergang vom Dibenzyl zum Phenanthren einerseits und der zum Anthracen andererseits jedesmal gleicher Maassen in dem Ent-

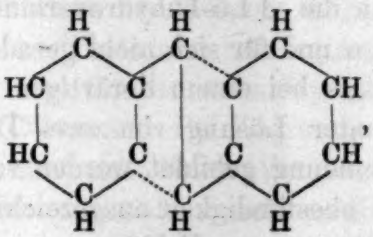
---

[1]) Ann. Chem. 245, 120. — 251, 286.

ziehen von je zweimal zwei Wasserstoffatomen und in der Bildung von je zwei neuen Bindungen besteht, so ist doch dem Wesen nach zwischen den beiden Doppelvorgängen ein ganz gewaltiger principieller Unterschied. Denn während bei der Ableitung des Anthracens aus Dibenzyl, entsprechend den folgenden Formelausdrücken, in denen von jeder Formulirung der Benzolbindung abgesehen ist:

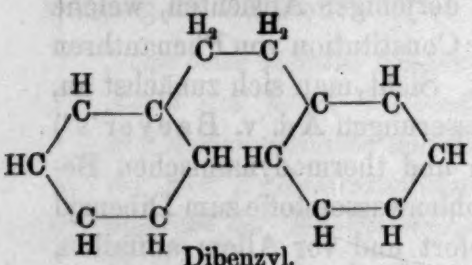


Dibenzyl.

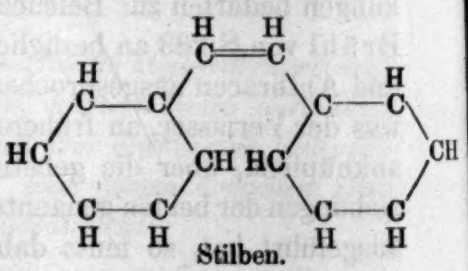


Anthracen.

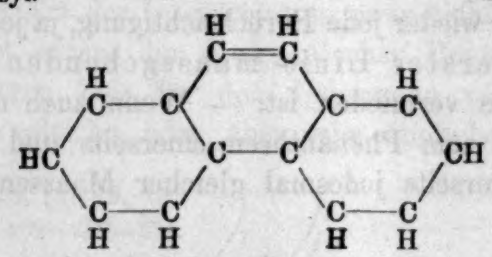
die beiden Vorgänge der Abspaltung von je zwei Wasserstoffatomen unter einander ganz gleichwerthig sind, indem jedesmal ein fettgebundenes Wasserstoffatom (des Restes CH_2) zusammen mit einem aromatisch gebundenen Wasserstoffatom (des Restes C_6H_5) entfernt wird, derart, dass allemal zwischen den im Dibenzyl noch nicht direct mit einander verbundenen Gruppen die neue Bindung, beides Mal ganz gleichartig, zu Stande kommt und damit die symmetrische Schliessung des inneren Anthracenringes bewirkt wird, — sind die beiden Vorgänge der Wasserstoffwegnahme beim Uebergang vom Dibenzyl zum Phenanthren, wie die folgenden Formeln vor Augen führen:



Dibenzyl.



Stilben.

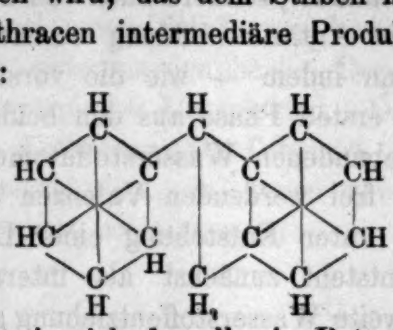


Phenanthren.

nicht nur unter einander, sondern auch von den entsprechenden Vorgängen bei der Anthracenbildung wesentlich und durchaus verschieden. Denn indem — wie die vorstehenden Formeln zeigen — in der ersten Phase aus den beiden Methylenresten je eins der fettgebundenen Wasserstoffatome wegoxydirt wird und die dadurch frei werdenden Valenzen der beiden fetten Kohlenstoffatome unter Entstehung einer Doppelbindung zusammentreten, entsteht zunächst als intermediäres Produkt „Stilben"; Die zweite Wasserstoffentziehung aber, durch welche dieser Kohlenwasserstoff zu „Phenanthren" weiter oxydirt wird, ist ganz anderer Art und in jeder Hinsicht von anderem Werth und von anderer Bedeutung, denn jetzt sind es zwei aromatisch gebundene Wasserstoffatome, aus jedem der beiden Benzolreste des Stilbens eins, welche wegoxydirt werden und an deren Stelle die neue ringschliessende Bindung — in diesem Falle also von zwei Benzolvalenzen, von jedem der beiden Benzolkerne einer, gebildet — eintritt.

Betrachtet man nun auf Grund dieser chemischen Unterlage die thermischen Beziehungen, welche für die besprochenen Kohlenwasserstoffe bekannt sind, so bietet das Verständniss derselben keine weiteren Schwierigkeiten. Dass bei den Bestimmungen der Verbrennungswärmen für Anthracen und Phenanthren nahezu die gleichen Werthe gefunden werden, wird kaum überraschen können, da der Gesammteffect derjenigen chemischen Vorgänge, durch welche sich diese isomeren Kohlenwasserstoffe beide vom Dibenzyl ableiten, für beide im Allgemeinen der gleiche ist, nämlich jedesmal in der Wegnahme derselben zwei fettgebundenen und derselben zwei aromatisch gebundenen Wasserstoffatome und unter gleichzeitiger Ringschliessung in der Entstehung zweier neuer Bindungen besteht. — Ebenso wenig kann es auffallen, dass beim Uebergang von Dibenzyl in Stilben die Differenz der Wärmewerthe nur 45,6 Cal., beim Uebergang von Stilben in Phenanthren dagegen 72,2 Cal. beträgt, denn im ersten Fall handelt es sich um die Bindung je einer Valenz von zwei fetten Kohlenstoffatomen, während im letzteren Fall zwei vorher nur indirect mit einander verbundene Benzolkerne durch Ausgleich je einer ihrer Kernvalenzen unter gleichzeitiger Ringschliessung in directe Bindung treten.

Ob es gelingen wird, das dem Stilben isomere, zwischen Dibenzyl und Anthracen intermediäre Produkt der folgenden Zusammensetzung:



darzustellen, und wie sich dasselbe in Betreff seines Wärmewerthes stellen, resp. ob es in dieser Hinsicht gerade den mittleren Standpunkt zwischen Dibenzyl und Anthracen einnehmen wird, das scheint mir vor der Hand noch eine recht müssige Frage zu sein.

Mindestens ebenso müssig muss aber andererseits die von Brühl S. 286 aufgenommene Frage erscheinen, was sich folgern lässt, „wenn man die Wärmetönung bei der Ueberführung des Dibenzyls in Phenanthren betrachtet.“ Warum sich dann, wenn man diese Ueberführung nicht mehr in zwei getrennten Phasen, sondern als einen einheitlichen Vorgang „betrachtet“ (!), die Summe von 45,0 + 72,2 Cal. auf die beiden neu gebildeten Bindungen anders vertheilen soll, als es experimentell für den Uebergang von Dibenzyl über Stilben in Phenanthren festgestellt ist, dafür ist doch absolut kein Grund einzusehen. — Wenn aber S. 286 aus der Thatsache, dass die Wärmetönung: Dibenzyl-Phenanthren denselben Werth wie: Dibenzyl-Anthracen, nämlich etwa 2 × 58 Cal. ergiebt, weiter geschlossen wird:

> „Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass die Ringschliessung, die Entstehung des mittleren Sechsringes, bei der Bildung des Phenanthrens den normalen (!) Energieaufwand von ca. 58 Cal. erfordert.“ „Wenigstens liegt keinerlei Anhalt vor zu irgend einer anderen Annahme.“

so ist mit der letzten Behauptung die wirkliche Sachlage geradezu umgekehrt! Denn der einzige Anhalt, der überhaupt zu einem Schluss in Betreff des Energieaufwandes berechtigt, welchen die Ringschliessung des mittleren Sechsringes bei der Bildung des „Phenanthrens“ erfordert, — der einzige Anhalt zu einem derartigen Schluss liegt in dem für den Uebergang von

Stilben zu Phenanthren factisch nachgewiesenen Werth von 72,2 Cal.

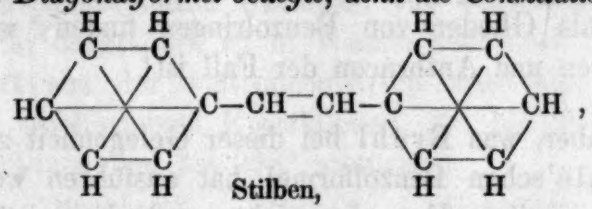
Wenn also Brühl aus der oben citirten durchaus ungerechtfertigten Annahme nun weiter folgert, „daher sei das Energieäquivalent der Aethylenbindung im Phenanthren = 58,9 Cal. und nicht wie im Stilben = 45,6 Cal.“; und dann ohne Weiteres fortfährt:

„Die Annahme Baeyer's: »dass die Gruppe CH—CH in beiden Substanzen genau dasselbe ist«, kann also nicht aufrecht erhalten bleiben.“ „Und der »unbekannte Umstand der Beständigkeit des Phenanthrens« ist eben darin zu suchen.“

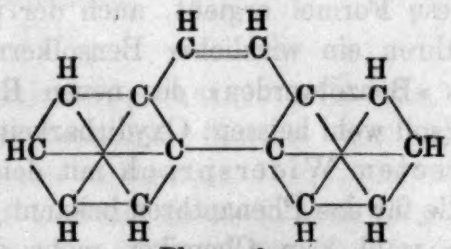
so wird man nach dem soeben Gesagten nicht in Zweifel sein können, auf welche unsichere Grundlage diese Behauptung Brühl's sich stützt und ein wie geringer Werth daher den aus ihr weiter abgeleiteten Folgerungen zukommt!

Auch die Frage nach der „primären Ursache der relativen Beständigkeit des Phenanthrens gegenüber derjenigen des Stilbens“ findet bei Zugrundelegung der centralen Benzolformel in den verschiedenen chemischen Beziehungen dieser beiden Kohlenwasserstoffe eine in jeder Hinsicht klare und natürliche Beantwortung; und wenn Brühl S. 287 die Meinung ausspricht:

„Die Sache würde ganz räthselhaft bleiben, wenn man dem Benzol die Diagonalformel beilegte, denn die Constitutionsformeln:



Stilben,

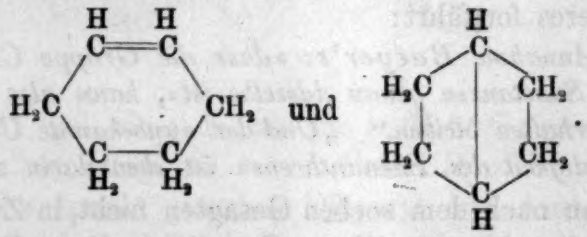


Phenanthren;

werfen nicht das geringste Licht auf diese Frage.“

so liefert er damit eben wieder einen neuen Beweis dafür, wie wenig es ihm gelingt, chemische Verhältnisse im richtigen Licht zu erblicken.

Die vorstehende Diagonalformel kennzeichnet den mittleren Ring des Phenanthrens als die eine Form des Tetrahydrobenzol-Ringes, und in diesem Licht erscheint das Phenanthren als ein Derivat der einen Tetrahydrobenzolform in genau entsprechender Weise, wie das Anthracen ein Derivat der zweiten Form des Tetrahydrobenzols ist:



Diese Auffassung harmonirt in allen Stücken mit dem thatsächlichen chemischen Verhalten von Anthracen und Phenanthren, und wenn man versucht hat, die Thatsache, dass diese Kohlenwasserstoffe gegen Permanganat viel beständiger sind als Tetrahydrobenzol selbst und die einfachen Derivate desselben, wie z. B. die Tetrahydrophtalsäuren, als Argument gegen diese Auffassung auszubeuten, so hat man dabei ganz übersehen, dass es für die Beständigkeit solcher Verbindungen doch von ganz ausserordentlichem Einfluss sein muss, wenn die vier Methylenkohlenstoffatome des Tetrahydrobenzolrings, statt der Sättigung durch Wasserstoff, Carboxyl etc., ihre Bindung als Glieder von Benzolringen finden, wie das im Phenanthren und Anthracen der Fall ist!

Das aber, was Brühl bei dieser Gelegenheit zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel hat ausführen wollen: dass nämlich, wie diese Formel ergiebt, auch der mittlere Sechsring im Phenanthren ein wirklicher Benzolkern sei und dass „eben durch das »Benzolwerden« des neuen Ringes die Oxydationsfähigkeit (soll wohl heissen: Oxydirbarkeit!) aufhöre," — das steht in directem Widerspruch mit den chemischen Thatsachen, die für das Phenanthren bekannt sind, wie denn überhaupt heute wohl kein Chemiker mehr diesen Kohlenwasserstoff als Derivat eines „Complexes von drei Benzolkernen mit zweimal zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen" definiren wird!

Freiburg, April 1894.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLI. Para-Bromchinolin.[1])

III. p-ana-γ-Tribromchinolin und o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin;

von

Ad. Claus und K. Reinhard.[2])

Den früher beschriebenen Verbindungen[3]) schliessen wir zunächst noch die folgenden, bisher noch nicht bekannten an.

p-Bromchinolin-Jodmethylat: $p\text{-Br.}C_9H_6N.CH_3J$. — Entsteht sehr leicht durch Vereinigung des Bromchinolins mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur; krystallisirt in schönen, chromgelben Nadeln, die bei 278° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
J	36,2	36,0 %.

Das Chlormethylat: $p\text{-Br-}C_9H_5N.CH_3Cl$, in der gewöhnlichen Weise durch Umsetzen mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der weitconcentrirten wässrigen Lösung in farblosen, tafelförmigen Kryställchen, die bei 224° anfangen sich zu bräunen und bei 238° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	13,73	13,61 %.

Das Platindoppelsalz: $(p\text{-Br-}C_9H_6N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, fällt aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates als Niederschlag von lichtgelber Farbe, der sich in kochender Salzsäure löst und aus dieser Lösung in glänzenden, orangegelben Prismen krystallisirt. Die Verbindung schmilzt nicht bei 300°.

---

[1]) Fortsetzung von dies. Journ. [2] 48, 179—285; 49, 378.

[2]) Karl Reinhard, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1891.

[3]) Ber. 20, 2874.

p-Bromchinolin-Jodäthylat: p-Br.$C_9H_6N.C_2H_5J$. Entsteht auch durch directe Vereinigung der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ist dazu schon längeres Stehen (mehrere Tage) im geschlossenen Gefäss nöthig. Man erhält so grosse, goldgelbe, glänzende, nadelförmige oder prismatische Krystalle, welche bei 194° unter Zersetzung schmelzen, ohne zu sublimiren.

	Berechnet:	Gefunden:
J	34,8	34,9 %.

Das Chlormethylat: p-Br.$C_9H_6N.C_2H_5Cl$, auf dem gewöhnlichen Weg durch Umsetzen mit Chlorsilber aus dem Jodäthylat dargestellt, ist in Wasser ausserordentlich löslich und krystallisirt in kleinen, farblosen, glänzenden, zu Warzen gruppirten Nädelchen, die allmählich einen schwach röthlichen Teint erhalten. — Sie schmelzen bei 145°.

Nitrirung des p-Bromchinolins.

Beim Nitriren mit dem gewöhnlichen Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure zeigt das p-Bromchinolin einen wesentlichen Unterschied gegenüber der analogen p-Chlorverbindung. Denn während aus der letzteren nach Claus und Schedler[1]) neben dem ana-Nitroderivat stets auch das o-Nitroderivat, freilich nur in kleinerer Menge, entsteht und als Nebenprodukt gewonnen werden kann, trifft das Gleiche bei dem p-Bromchinolin nicht zu — und in voller Uebereinstimmung mit der früheren Angabe von Claus und Zuschlag[2]) fanden wir es bestätigt, dass immer nur das eine, aus Alkohol in prachtvollen grossen, weingelben Säulen und Prismen krystallisirende Produkt vom Schmelzp. 130° erhalten wird, welches durch Ueberführen in das entsprechende Dibromchinolin als das ana-Nitro-p-bromchinolin definirt ist. — Ich füge hinzu, dass ich diese Ortsbestimmung mit dem von Herrn Reinhard dargestellten Präparat habe wiederholen lassen und dass dabei der Schmelzpunkt des durch Sublimation gereinigten Dibromchinolins[3]) sofort zu 135° gefunden wurde.

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 359. [2]) Das. 40, 462. [3]) Das. 48, 260.

Als neu schliesse ich noch an das früher beschriebene Jodmethylat das aus demselben durch Umsetzen mit Chlorsilberdargestellte:

ana-Nitro-p-bromchinolin-Chlormethylat:

$$a\text{-}NO_2\text{-}p\text{-}Br\,.\,C_9H_5N\,.\,CH_3Cl,$$

an, das durch die prachtvollen, grossen Krystalle ausgezeichnet ist, in denen es aus wässriger Lösung anschiesst. Glasglänzende, topasfarbige, rhombische Prismen, die bei 203° schmelzen und bei 207° in voller Zersetzung sind.

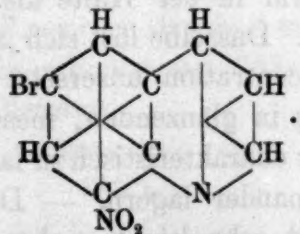
	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,56	11,57 %

Das Platinsalz des Chlormethylates:

$$(ana\text{-}NO_2\text{-}p\text{-}Br\,.\,C_9H_5N\,.\,CH_3Cl)_2\,.\,PtCl_4,$$

fällt aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates durch Zusatz von Platinchloridlösung in der Kälte als hellorangegelber Niederschlag aus. Dasselbe ist in kochender Salzsäure von mittlerer Concentration unzersetzt löslich und scheidet sich beim Erkalten concentrirter Lösungen zunächst in Form gelber, glänzender Nädelchen ab, während sich aus der Mutterlauge beim Stehen kurze, dicke, prismatische Krystalle von intensiverer messinggelber Farbe absetzen. Beim Erhitzen schmilzt das wasserfreie Salz unter Schwärzung bei 278°—280° und erleidet dann unter lebhaftem Aufschäumen Zersetzung.

o-Nitro-p-bromchinolin:



Diese Verbindung wird nur nach der zuerst für das p-Chlorchinolin[1]) aufgefundenen Methode, durch 3—4 tägiges Kochen mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) am Rückflusskühler erhalten. Nach beendigter Reaction scheidet sich beim Aufgiessen der sauren Flüssigkeit auf Eisstücke nur verhältnissmässig wenig ab, erst beim Neutralisiren mit Alkali wird das gesammte Nitroprodukt ausgeschieden, das immerhin höchstens 75 % vom Gewicht des in den Process eingeführten

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 359 u. 367.

p-Bromchinolins, also etwa 60% der berechneten Ausbeute beträgt. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit sowohl, wie beim Verdünnen muss vorsichtig verfahren und stärkere Erwärmung vermieden werden, da sonst Verharzung der ganzen Ausbeute eintreten kann. — Das erhaltene Nitroderivat unterscheidet sich von der isomeren ana-Nitroverbindung sofort durch seine geringere Löslichkeit auch in heissem Alkohol und ebenso durch die Form, in der es sogleich beim Abkühlen aus einer solchen alkoholischen Lösung ausfällt. Es bildet kleine, farblose, durchsichtige, glasglänzende Nädelchen, welche bei 170° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	31,6	31,5 %
N	11,1	11,5 „.

Das o-Nitro-p-bromchinolin besitzt nur noch sehr schwach basische Eigenschaften, so dass es nicht gelingt, unter den üblichen Umständen — Erhitzen auf 150° im Rohr — das Jodmethylat zu erhalten. Ebenso sind die einfachen Salze nur sehr schwer in fester Form zu isoliren und zerfallen ausserordentlich leicht schon beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren. — Wir haben untersucht nur:

Das Platindoppelsalz: $(o\text{-}NO_2\text{-}p\text{-}Br.C_9H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, das aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in der Kälte als schweres, orangegelbes Pulver ausfällt. Dasselbe löst sich in kochender Salzsäure von genügender Concentration unzersetzt auf und krystallisirt aus dieser Lösung in glänzenden, messinggelben, kurzen Prismen, die sich ganz charakteristisch zu langgestreckten, rosettenartigen Formen aneinander lagern. — Das Doppelsalz ist wasserfrei und erleidet sehr leicht, schon wenn es mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht wird, Dissociation. Beim Erhitzen schmilzt es bei 265°—268°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,2	21,2 %.

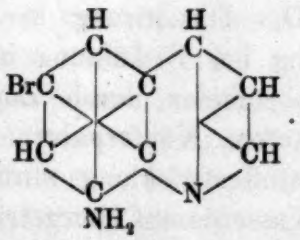
Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe in dieser Verbindung wurde die letztere zunächst mit Kaliumpermanganat oxydirt, um festzustellen, dass die Nitrogruppe an den stickstofffreien Ring angetreten ist. Dabei wurde in der That in guter

Ausbeute Pyridin-α-β-dicarbonsäure erhalten und durch ihre Ueberführung in bei 229° schmelzende Nicotinsäure identificirt.

Zum Nachweis der Orthostellung für die Nitrogruppe wurde die letztere über die Amidogruppe durch Brom ersetzt. Bei den im Ganzen glatt verlaufenden Umsetzungsvorgängen wurde, wie im Folgenden beschrieben, als Endprodukt das bei 101° schmelzende o-p-Dibromchinolin erhalten.

---

o-Amido-p-bromchinolin:



Die Reduction der Nitroverbindung geht in Salzsäure-Lösung leicht und glatt vor sich. Das eventuell aus dem krystallisirten Zinndoppelsalz abgeschiedene Amidoderivat ist mit Wasserdampf flüchtig und wird auf diese Weise in Form von farblosen, aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken erhalten, die getrocknet einen seideglänzenden Filz bilden. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in glänzenden, deutlichen Nadeln, die aber bedeutend lichtempfindlicher sind und kaum farblos erhalten werden können..— Auch in heissem Wasser ist das o-Amido-p-bromchinolin etwas löslich. Es schmilzt bei 76°—77°. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,4	12,2 %.

Das salzsaure Salz: o-NH_2-p-Br.C_9H_5N.HCl + $2H_2O$, wird leicht in schönen, gelbrothen Krystallnädelchen, resp. kurzen Säulchen erhalten, die bei 236°—237° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,1	12,3 %.
	Für das entwässerte Salz:	
HCl	14,0	13,9 %.

Das Platindoppelsalz: (o-NH_2-p-Br.C_9H_5N.HCl)$_2$.$PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von

Platinchlorid in der Kälte in Form eines orangegelben Krystallpulvers, das sich in kochender Salzsäure von mittlerer Concentration leicht löst und erst aus der ziemlich concentrirten Lösung in schönen, rothorangefarbigen, rosettenartigen Aggregaten krystallisirt. Die Krystalle sind wasserfrei, werden bei 235° schwarz und verkohlen, ohne bis 300° zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,6	22,7 %.

Die Diazotirung in concentrirter Bromwasserstoffsäure-Lösung bei Eiskühlung und die Umsetzung des entstandenen Diazobromides durch Zugabe von Bromkalium und frischbereitetem Kupferpulver verlief normal. Nach beendigter Stickstoffentwicklung wurde mit Kali übersättigt und sodann mit Wasserdampf übergetrieben. Das dabei in farblosen Flocken erhaltene Produkt lieferte bei der Sublimation farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 101°, zweifellos o-p-Dibromchinolin.

Sulfonirung des p-Bromchinolins.

In einer Reihe von Versuchen, welche Dr. Reinhard planmässig[1]) unter Steigerung der Temperatur und des Anhydridgehaltes der Schwefelsäure angestellt hat, wurde gefunden, dass erst von 60% Anhydridgehalt an die Schwefelsäure sich geeignet zeigt, die in rhombischen Täfelchen krystallisirende ana-Sulfonsäure in isolirbaren Mengen entstehen zu lassen. Unzweifelhaft tritt hier für das Sulfoniren des p-Bromchinolins die Bedeutung der Temperatur viel weniger hervor, wie beim p-Chlorchinolin. Freilich werden ja bei gesteigerter Temperatur auch schon mit 40%—50% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure geringe Mengen der ana-Sulfonsäure gebildet, so dass man ihre tafelförmigen Krystalle wenigstens unter dem Mikroskop neben den Nadeln der o-Sulfonsäure deutlich und sicher erkennen kann, allein eine Gewinnung der ana-Verbindung auf diesem Wege

[1]) Die Angabe der einzelnen Versuche siehe in Reinhard's Inaug.-Dissert. S. 9—15.

dürfte doch wohl ausgeschlossen erscheinen; andererseits werden von 60% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 170°—180° unter nahezu quantitativer Sulfonirung die beiden Sulfonsäuren zu etwa gleichen Theilen gebildet und an diesem Verhältniss wird durch gesteigerte Temperatur Nichts mehr geändert, nur dass die Gesammtausbeute geringer wird und das Produkt durch eingetretene Verharzung unreiner, braun bis schwarz gefärbt, ausfällt.

Die Trennung der beiden Säuren kann nicht wohl durch fractionirte Krystallisation der freien Säuren selbst erreicht werden, da sie beide, wenn auch in Wasser verschieden löslich, doch immer zusammen auskrystallisiren. Dagegen gelingt die Trennung leicht durch die Kalisalze, von denen das der o-Säure das schwerer lösliche ist und zuerst in länglichen Prismen auskrystallisirt, während das Kalisalz der ana-Sulfonsäure aus der Mutterlauge in grossen, glasglänzenden rhombischen Tafeln und Platten anschiesst. Ausser durch die schon erwähnte Krystallform unterscheiden sich die beiden Säuren dadurch, dass die Nadeln der o-Sulfonsäure wasserfrei sind, während die tafelförmigen Krystalle der ana-Sulfonsäure 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beide Säuren schmelzen noch nicht bei 326°—330°.

Der Stellungsnachweis wurde für beide Säuren nebeneinander nach der üblichen Claus'schen Methode durch Reduction mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Dabei ergab die in Nadeln krystallisirende Säure die charakteristischen Formen der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure mit dem Schmelzpunkt 243°, während aus der tafelförmig krystallisirten Säure die grossen perlmutterglänzenden Blätter mit dem Zersetzungspunkt 315°—318° erhalten wurden, welche die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure kennzeichnen.

In Betreff der Salze der p-Bromchinolin-o-sulfonsäure sei den früheren Angaben Zuschlag's[1]) das Folgende vorläufig hinzugefügt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 462.

Das orthosulfonsaure Kalium: $p\text{-}Br.C_9H_5N\text{-}o\text{-}SO_3K$, welches in den auch früher beschriebenen grossen, schlanken, säulenförmigen Krystallen zur Analyse gebracht wurde, ist wasserfrei. Die frühere Angabe, dass das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthalte, muss sich auf eine andere Krystallform beziehen. — Die beschriebenen Krystalle, welche bei 3 stündigem Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht verloren hatten, liessen bei der Kaliumbestimmung finden:

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,96	11,98 %.

Das Calciumsalz: $(p\text{-}Br\text{-}C_9H_5N\text{-}o\text{-}SO_3)_2.Ca + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung als eine aus kleinen Nädelchen gebildete Krystallmasse zurück. — Eine Krystallwasserbestimmung liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$	2,8. $1\frac{1}{2}H_2O$ 4,2	3,9 %.

Das entwässerte Salz ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	6,51	6,54 %.

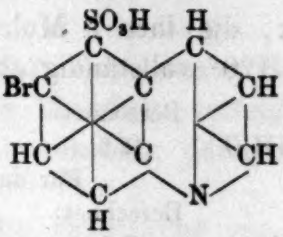
Das Baryumsalz: $(p\text{-}Br.C_9H_5N\text{-}o\text{-}SO_3)_2.Ba$, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, scheidet sich aber aus der Lösung nicht krystallisirt ab, sondern wird erst nach weiterem Eindampfen in Form von Krusten und Häuten erhalten, die kein Wasser enthalten und kaum als krystallinisch bezeichnet werden können.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	19,2	19,4 %.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass die nämliche p-Bromchinolin-o-sulfonsäure nach den Untersuchungen von Herzmann[1]) dasjenige Produkt ist, welches Claus und Spies[2]) beim Bromiren des Chinolin-o-sulfonsäureesters im Rohr erhalten und a. a. O. ausführlich beschrieben haben.

[1]) Das Nähere wird in einem der folgenden Aufsätze angegeben.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 266. — Vergl. auch dies. Journ. [2] 42, 344.

p-Bromchinolin-ana-sulfonsäure:



+ H_2O.

Beim Versetzen der wässrigen Lösungen ihrer Salze fällt die ana-Sulfonsäure stets in Form kleiner Blättchen und Täfelchen aus, die sich unter dem Mikroskop deutlich von den nadelförmigen Krystallen der isomeren o-Sulfonsäure unterscheiden lassen. — Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser reichlich löslich und wird beim vorsichtigen Krystallisiren in prachtvollen, grossen, glänzenden, dicken Tafeln und Platten erhalten. — Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100°—120° leicht und vollständig abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,88	5,75 %.

Für die entwässerte Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	27,7	27,5 %
S	11,11	11,14 „.

Das Kaliumsalz: p-Br.C_9H_5N.ana-SO_3K + $1^1/_2H_2O$, ist in heissem Wasser reichlich löslich und wird aus solcher Lösung beim langsamen Krystallisiren in prachtvollen, grossen, farblosen Platten und massigen Prismen erhalten. Sie enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das sie beim Trocknen auf 100°—120° vollständig abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2H_2O$	7,67	8,0 %.

Für das entwässerte Salz:

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,96	11,89 %.

Das Ammoniumsalz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt in feinen Nädelchen, die sich zu einem glänzenden Filz zusammenpressen.

Das Calciumsalz: (p-Br.C_9H_5N-ana-$SO_3)_2$.Ca + $5H_2O$, ist in kochendem Wasser leicht löslich und bleibt beim Eindunsten der Lösung in farblosen, glänzenden Krystallaggregaten

zurück, die ihre 5 Mol. Krystallwasser durch Trocknen bei 100°—120° vollständig abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
$5H_2O$	12,6	13,0 %.

Für das entwässerte Salz:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	5,1	5,3 %.

Das Baryumsalz: $(p\text{-}Br.C_9H_5N\text{-}ana\text{-}SO_3)_2.Ba$, löst sich in kochendem Wasser ziemlich schwer auf, krystallisirt aber beim Erkalten dieser Lösung, wie auch beim weiteren Eindunsten der erkalteten Mutterlauge in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich beim raschen Abscheiden zu stechapfelähnlichen Gebilden aneinander lagern. — Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Salz deutlich vom Baryumsalz der o-Sulfonsäure. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	19,2	19,26 %.

Andere Salze sollen mit dem statt des Esters entstehenden Betaïn, dessen eingehendere Untersuchung noch nicht beendigt ist, später beschrieben werden.

Bei dem Studium der Einwirkung von Brom auf die beiden p-Bromchinolinsulfonsäuren, dem wir aus verschiedenen Ursachen unser besonderes Interesse zugewendet haben, hat sich zunächst ergeben, dass es nicht gelingt, ein zweites Bromatom in eine derselben einzuführen, ohne dass zugleich auch die Sulfongruppe durch ein weiteres (drittes) Bromatom ersetzt wird. Im Gegensatz zu den Angaben Herzmann's,[1]) der aus dem Kaliumsalz der p-Bromchinolin-o-sulfonsäure eine Bibromchinolinsulfonsäure gewonnen zu haben glaubt, haben wir ein solches Resultat nicht erhalten können, auch wenn wir die Einwirkung des Broms in Eisessig-Lösung oder in stark bromwasserstoffsaurer, resp. salzsaurer Flüssigkeit zur Ausführung brachten: also nach Methoden, mittelst deren es, wie mittlerweile an verschiedenen Beispielen festgestellt ist, gelingt, auch in gewisse Sulfonsäuren der Chinolinreihe, wie in die Phenolsulfonsäuren etc., Brom für Wasserstoff einzuführen, ohne zu-

[1]) A. a. O.

gleich die Sulfongruppe durch Brom zu verdrängen. Indem ich die zahlreichen von Dr. Reinhard [1]) in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche hier nicht im Einzelnen verfolge, beschränke ich mich auf die Zusammenfassung der positiven Resultate.

Danach findet in der Kälte die Einwirkung von Brom auf beide Sulfonsäuren des p-Bromchinolins kaum statt und auch unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes geht sie nur langsam vor sich. Am besten gelingt sie, wie auch schon früher gelegentlich bemerkt ist, durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad in Apparaten, welche das Entweichen von Brom verhindern. Ob mehr oder weniger — d. h. von 1 bis 3 Mol. — Brom zur Anwendung gebracht wird, ist für die Natur des entstehenden Bromirungsproduktes ohne wesentlichen Einfluss. Mit Vorliebe entsteht aus beiden isomeren p-Bromchinolinsulfonsäuren ein Gemisch des entsprechenden Tribromchinolins und Tetrabromchinolins mit Spuren von Pentabromchinolin, und je mehr hinter der zur Bildung eines solchen Produktes nöthigen Menge Brom die Menge des in Reaction gebrachten Broms zurückbleibt, um so mehr Sulfonsäure bleibt unangegriffen, um so geringer ist der Quantität nach die Ausbeute an dem ausgeschiedenen Bromprodukt.

Wie schon früher von Claus und Zuschlag angegeben wurde, wird aus der p-Bromchinolin-o-sulfonsäure regelmässig, und zwar in bester Ausbeute bei Anwendung von etwa $2^1/_4$ Mol. Brom auf 1 Mol. Säure oder Kaliumsalz, ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Produkt mit dem Schmelpunkt 185° erhalten. Diese Substanz, welche bei den Brombestimmungen $^1/_2$%—1% über den Bromgehalt des Tribromchinolins [2]) finden lässt, erleidet weder durch Umkrystallisation aus Alkohol, noch bei der Sublimation eine merkbare Veränderung: Vor Allem bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Dennoch ist diese Substanz, wie schon erwähnt, kein einheitliches Individuum, und hier liegt wieder eins der uns gerade in der Chinolinreihe so häufig und so störend begegnenden Beispiele vor, dass geringe Mengen bestimmter Verunreinigungen

[1]) Vergl. C. Reinhard, Inaug.-Dissertat. S. 45 ff.

[2]) Für Tribromchinolin berechnet: 65,6% Br. Gefunden: 66,0%—66,8% Br. — Für Tetrabromchinolin berechnet: 71,9% Br.

gewissen Präparaten ausserordentlich fest anhaften, durch ganze Reihen von Reinigungsprocessen dieselben begleiten und in deren Eigenschaften eine scheinbar constante Aenderung bewirken, derart, dass diese nicht ganz reinen Präparate leicht den Eindruck neuer Isomeren hervorzurufen geeignet sind.

In diesem Fall gelingt es leicht, mittelst des schon wiederholt erprobten Mittels das Gemisch als solches zu erkennen und zu zerlegen: Beim gelinden Digeriren mit concentrirter Salpetersäure wird nämlich nicht Alles gelöst, sondern während allerdings der weitaus grösste Theil in Lösung aufgenommen wird, hinterbleibt ein kleiner Theil unlöslich, der nach zweimaliger Sublimation farblose, haarfeine Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 205°, wie weiter unten gezeigt: o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin, in reinem Zustand liefert. Wird die erhaltene Salpetersäure-Lösung in kaltes Wasser gegossen, so fällt ein reichlicher Niederschlag von weissen Flocken, aus denen in der Regel schon nach ein-, höchstens zweimaliger Sublimation die reinen Krystalle des reinen Tribromchinolins mit dem Schmelzp. 169° erhalten werden. — Es bedarf keines weiteren Beweises, dass dieses Präparat:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,41 %—65,60 %.

in der That das von Claus und Heermann[1]) definirte

o-p-γ-Tribromchinolin

ist, dass also bei der Einwirkung von Brom auf die p-Bromchinolin-o-sulfonsäure einerseits an die Stelle des Sulfonrestes, andererseits für Wasserstoff an die für Brom bestorientirte γ-Stelle des Chinolins Brom eintritt. Beiläufig konnten bei den einzelnen Versuchen unter Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. der p-Brom-o-sulfonsäure meist bis zu 30 % vom Gewicht dieser Säure an reinem Tribromchinolin gewonnen werden, und das so gewonnene Material ist zum guten Theil bei der in einem der folgenden Aufsätze mitgetheilten speciellen Untersuchung von Arn. Caroselli[2]) „Ueber das o-p-γ-Tribromchinolin" zur Verwendung gekommen, während der grösste Theil des zu seiner Arbeit nöthigen Materials von

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 328.

[2]) Arnoldo Caroselli, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1891, S. 35 ff.

Caroselli, ausser durch Weiterbromiren von o-p-Dibromchinolin, durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf die unbromirte Chinolin-o-sulfonsäure dargestellt worden ist. — Im Uebrigen dürfte es von besonderem Interesse und gerade hier erwähnenswerth sein, dass auch bei anderen Gelegenheiten, so z. B. bei den Versuchen, das o-p-γ-Tribromchinolin nach der Claus-Collischonn'schen Methode durch Erhitzen des Hydrobromat-Dibromids weiterzubromiren, häufig das Misch-Präparat mit dem Schmelzpunkt 185° als Rohprodukt von Dr. Caroselli beobachtet worden ist.

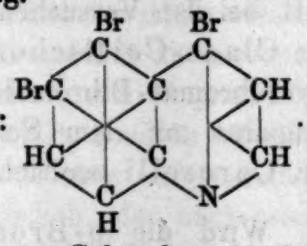
Wird die p-Bromchinolin-ana-sulfonsäure in der beschriebenen Weise mit reichlich 2 Mol. Brom in der Wärme behandelt, so ist der Verlauf im Allgemeinen der gleiche wie bei der o-Sulfonsäure. Nur wird der Schmelzpunkt des nach dem Ausfällen mit Kalilauge durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Rohproduktes merklich höher, zwischen 197°—200°, meist bei 198° liegend[1]) gefunden.

Der Versuch, unser auch beim Sublimiren einheitlich und mit unverändertem Schmelzpunkt in schönen Nadeln wieder erhaltenes Präparat in concentrirter Salpetersäure zu lösen, liess sofort erkennen, dass auch hier, wie vermuthet, ein Gemisch zweier Substanzen, eventuell mit geringen Mengen einer dritten (Pentabromchinolin?) verunreinigt, vorliegt. — Unverkennbar ist in diesem Fall beim Bromiren der p-Brom-ana-sulfonsäure unter sonst gleichen Umständen die Menge des in Salpetersäure unlöslichen Produktes eine merklich grössere als bei der gleichen Reaction der analogen p-Brom-o-sulfon-

[1]) Es stimmt dieser Befund äusserlich auffallend mit den früheren Erfahrungen über die Einwirkung von Brom auf die nichtbromirte Chinolin-ana-sulfonsäure überein, denn auch bei dieser Reaction waren wiederholt, den äusseren Eigenschaften nach einheitlich scheinende Substanzen mit dem nahezu constanten Schmelzpunkt 198° erhalten. Allein diese Produkte, die sich noch meiner in Sammlung aufbewahrt vorfanden, sind entschieden nicht mit dem aus der p-Brom-ana-sulfonsäure erhaltenen Präparat identisch, wenn sie mit demselben auch wie im Schmelzpunkt so auch im Bromgehalt von ca. 67% Br übereinstimmen. — Wie ich mit Wahrendorf nachgewiesen habe, werden diese Bromprodukte aus der Chinolin-ana-sulfonsäure durch Salpetersäure zerlegt in o-ana-γ-Tribromchinolin mit dem Schmelzpunkt 168,5° und in ein Tetrabromchinolin mit dem Schmelzpunkt 255°. (Gefunden: 72,7% Br.)

säure. Wie weiter unten gezeigt ist, entsteht aus beiden isomeren Sulfonsäuren, also auch aus den beiden ihnen entsprechenden Tribromchinolinen beim Weiterbromiren ein und dasselbe Tetrabromchinolin und darin findet denn die zuerst angeführte Erscheinung in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen ihre einfache Erklärung.

III.[1]) p-ana-γ-Tribromchinolin:



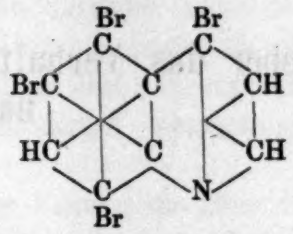
Wird die aus den Rohprodukten vom Schmelzp. 198° erhaltene Lösung in Salpetersäure in Wasser eingetragen, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol und durch Sublimation gereinigt in glänzenden, farblosen, kleinen Nädelchen mit dem Schmelzp. 149° erhalten wird. — Sollte der Schmelzpunkt noch zu hoch, wie es uns anfangs passirte, nämlich bei 152° gefunden werden, so genügt ein nochmaliges Auflösen des Präparates in etwas weniger concentrirter Salpetersäure und Wiederholen der betreffenden Manipulationen, um die Verbindung ganz rein, bei 149° schmelzend zu erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,50 %—65,61 %—65,32 %.

Das p-ana-γ-Tribromchinolin besitzt nur geringe Neigung, Salzbildung einzugehen, die darauf bezüglichen Untersuchungen im Einzelnen bleiben vorbehalten. — Hier sei nur noch bemerkt, dass in meinem Laboratorium mittlerweile die Verbindung von Dr. Hirschfeld[2]) synthetisch nach der Methode von Claus-Collischonn aus p-ana-Dibromchinolin, gleichfalls mit dem Schmelzp. 149°, dargestellt, und auch von Dr. Wahrendorf[3]) unter bestimmten Umständen aus der Einwirkung von Brom auf die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure, und zwar mit dem Schmelzp. 148°, erhalten worden ist. — Ueber beide Arbeiten werden sich nächstens die eingehenderen Referate in diesen Mittheilungen anschliessen.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 335. (340.)
[2]) Fritz Hirschfeld, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1892.
[3]) Adolf Wahrendorf, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1892.

o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin:



Wie erwähnt, entsteht diese Verbindung aus beiden p-Bromchinolinsulfonsäuren, indem in der einen noch das ana-ständige Wasserstoffatom, in der anderen, nämlich in der ana-Sulfonsäure, noch das orthoständige Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, und da im Allgemeinen aus anderen Thatsachen genügend bekannt ist, dass im Chinolin überhaupt die o-Stellung der Bromirung besser zugänglich ist als die ana-Stellung, so versteht man ohne Weiteres, warum unter sonst gleichen Verhältnissen aus der ana-Sulfonsäure mehr tetrabromirtes Produkt, als aus der o-Sulfonsäure entsteht. — Im reinen Zustand, wie man es aus den in Salpetersäure nicht löslichen Rückständen am besten durch wiederholte Sublimation erhält, stellt das o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin kleine, glänzende, farblose Nadeln dar, welche bei 205° schmelzen. Nicht selten bleibt der Schmelzpunkt hartnäckig um 3°—5° höher, dann sind Spuren von höher bromirtem Produkt — voraussichtlich Pentabromchinolin — vorhanden, die sich unter Umständen im Bromgehalt durch $^1/_2$% zu viel bemerklich machen, zu deren Entfernung ich kein anderes Mittel weiss, als wiederholte Sublimation. Unter Umständen gelingt es dann, den richtigen Schmelzpunkt zu erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	71,91	71,61%—71,7%.

Im Uebrigen habe ich dieselbe Tetrabromverbindung nicht nur wiederholt durch directes Weiterbromiren von o-p-γ-Tribromchinolin erhalten, sondern in Gemeinschaft mit Caroselli habe ich sie auch aus dem Nitroderivat[1]) des o-p-γ-Tribromchinolins über die Amido- und Diazo-Derivate durch Ersetzen des Nitrorestes durch Brom und endlich auch aus dem von Caroselli entdeckten o-p-ana-Tribromchinolin nach der Claus-Collischonn'schen Methode dargestellt, so dass damit für dieses erste genau definirte Tetrabromchinolin der Stellungsnachweis für die einzelnen Bromatome von den verschiedenen Seiten aus in genügender Weise durchgeführt sein dürfte.

[1]) Claus u. Welter, dies. Journ. [2] 42, 243.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

III.

A) In dem zweiten Theile unserer Arbeit behandelten wir hauptsächlich das Verhalten von alkylirten oder acetylirten Amidoderivaten des Benzols und fanden, dass der Einfluss dieser Gruppen hinsichtlich der Bromaufnahme ein ziemlich verschiedenartiger ist. Auch andere in die Amidogruppe eingetretene Substituenten beeinflussen die orientirende Wirkung derselben. Hier kommen hauptsächlich Körper in Betracht, bei welchen in der Amidogruppe die Wasserstoffatome theilweise oder ganz durch Stickstoff ersetzt sind, wie Azobenzol, Hydrazobenzol, Phenylhydrazin, Diazobenzol sowie deren Isomere.

Azobenzol nimmt in Chloroformlösung[1]) sehr langsam Brom auf, und zwar addirt sich dieses an die Stickstoffatome; es bildet sich Perbromazobenzol. In Eisessiglösung[2]) wirkt das Brom auch substituirend, und es entsteht Monobrom- und Dibrom-, resp. in alkoholischer Lösung auch Tetrabromazobenzol; ebenso entstehen in Schwefelkohlenstofflösung derartige Bromide.

Da das Azobenzol in Säuren äusserst schwer löslich ist, lässt es sich nicht unter den von uns früher erwähnten Bedingungen bromiren; vielmehr muss immer ein Ueberschuss von Brom vorhanden sein, und selbst dann geht die Bromirung unter gewöhnlichen Umständen nur schwierig vor sich. Die Amidogruppe, deren beide Wasserstoffatome in der Weise durch den Rest =N—R ersetzt sind, wie es in den Azokörpern geschieht, übt also kaum einen Einfluss hinsichtlich der Bromaufnahme in den Benzolkern aus, wie ja auch die Basicität dieser Gruppe ausserordentlich abgeschwächt ist.

---

[1]) Werigo, Ann. Chem. 165, 207.

[2]) Janovsky, Wien. Mon. 8, 55.

Es ist also offenbar der in der Amidogruppe enthaltene Wasserstoff, dem die orientirende Wirkung bezüglich der Bromaufnahme zukommt, und die allerdings erst hervorgerufen wird durch die von ihm mit dem Stickstoff eingegangene Bindung.

Hydrazobenzol erleidet in saurer Lösung die Benzidinumlagerung; es wurde deshalb, wie auch zu erwarten, bei der Bromirung Tetrabrombenzidin vom Schmelzp. 284° erhalten.

Diazobenzolchlorid sowie einige Isomere, die zur Untersuchung gelangten, wie auch Diazobenzolsulfosäure nehmen unter den von uns angewandten Bedingungen kein Brom in den Benzolkern auf; wir haben hier also dasselbe Verhalten wie beim Azobenzol. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom bilden sich die bekannten Perbromide.

Phenylhydrazin nimmt in saurer Lösung leicht ein Atom Brom auf und zwar in Parastellung zur Amidogruppe, so dass das Parabromphenylhydrazin vom Schmelzp. 106° entsteht. Ganz ebenso, wie auch L. Michaelis[1]) bei der Bromirung in rauchender Salzsäure gefunden hat, wird ein grosser Theil des Phenylhydrazins oxydirt, wobei Monobromdiazobenzol sich bildet. In unserem Falle ging ca. die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins in Parabromdiazobenzol über. Lässt man die so erhaltene Lösung längere Zeit stehen, so wird nach und nach mehr Brom aufgenommen.

Da nun bei allen Versuchen direct vier Atome Brom verbraucht wurden, so dass dieser Vorgang zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins verwandt werden kann, und da die Hälfte des Phenylhydrazins sich nach Eintritt bleibender Bromreaction als Diazoverbindung und der Rest als Parabromphenylhydrazin vorfinden, so darf wohl die Umsetzung in folgender Weise gedacht werden:

1. $C_6H_5NHNH_2 + 4Br = C_6H_5\overset{H}{\underset{Br_2Br_2}{N}}.NH_2.$

2. $C_6H_5\overset{H}{\underset{Br_2Br_2}{N}}.NH_2 = C_6H_4BrN{=}NBr + 2HBr + 2H.$

3. $C_6H_5\overset{H}{\underset{Br_2Br_2}{N}}.NH_2 + 2H = C_6H_4BrNHNH_2, HBr + 2HBr.$

[1]) L. Michaelis, Ber. (1893) 26, 2190.

Für die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Vorgangs und die Bildung einer solchen Zwischenverbindung spricht auch noch die Plötzlichkeit des Auftretens des Parabromphenylhydrazinniederschlags in der vorher klaren Lösung gerade vor dem Eintritt der Endreaction. Vielleicht ist das bei dieser Umsetzung entstandene Monobromphenylhydrazin ebenfalls betheiligt bei der nach derselben noch stattfindenden langsameren Bromaufnahme, neben welchem auch das Zersetzungsprodukt des Diazobenzols in Betracht kommt. Diese weitere Bromaufnahme findet nach längerem Stehen der betreffenden Lösung etwas rascher als vorher statt.

Bei dem Phenylhydrazin wäre eigentlich die Aufnahme von zwei Atomen Brom in den Benzolkern zu erwarten gewesen, falls wir dem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzenden NH_2 nur die Rolle eines durch seine Masse wirkenden Substituenten, wie etwa des Alkyls in den Alkylanilinen, einräumen. Dies trifft jedoch für die Amidogruppe ebenso wenig zu, wie für die Acetylgruppe. In beiden Fällen haben wir es mit einer anziehenden Wirkung zu thun, die aber dem Charakter der betreffenden Gruppe entsprechend sich hinsichtlich des Gegenstandes der Anziehung, resp. Abstossung verschiedenartig äussert, aber denselben Effect hervorbringt.

Ohne nun näher auf den durch obige Gleichungen ausgedrückten und, wie mir scheint, durch den Versuch erwiesenen Vorgang der Bromirung des Phenylhydrazins einzugehen, wollen wir uns nur mit dem Endprodukt, sowie mit der Frage beschäftigen, warum ein Monobrom- und nicht ein Dibromderivat entsteht. Die Monoalkylaniline hatten, wie im zweiten Theile unserer Arbeit erwähnt wurde, die Eigenschaft, drei Atome Brom aufzunehmen. Zur Erklärung dieser Thatsache waren wir gezwungen, eine Seitwärtsbewegung der Alkylgruppe anzunehmen, die vielleicht durch eine entsprechende abstossende Wirkung zwischen Brom und Alkyl hervorgerufen wurde. Bei dem Phenylhydrazin haben wir es jedoch mit einer anziehenden Wirkung zwischen der Amidogruppe und dem in die Parastellung eingetretenen Brom zu thun. Durch die dadurch hervorgerufene Annäherung der Amidogruppe an das Brom verdeckt dieselbe beide Orthokohlenstoffatome mit ihrer Masse

und verhindert deshalb die Aufnahme von Brom in diese Stellungen.

Acetylphenylhydrazin. Dieser Körper nimmt nach Michaelis[1]) in concentrirter Salzsäurelösung zwei Atome Brom in die Para- und Orthostellung auf, so dass nach Abspaltung der Acetylgruppe das Dibromid ($N_2H_3.Br.Br.1.2.4$) vom Schmelzp. 92° entsteht. Nebenher bildete sich auch, besonders bei schlechter Kühlung, mehr oder weniger von der Diazoverbindung. Nach unseren Versuchen wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung nascirenden Broms wenig oder gar nichts von demselben substituirt, sondern es wirkt fast nur oxydirend. Auch scheint in der entstandenen Diazoverbindung kein Brom in den Benzolkern eingetreten zu sein, wenigstens war in der reducirten Lösung keine bromirte Verbindung nachzuweisen. Der hier statthabende Vorgang könnte vielleicht durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1. $$C_6H_5NH:NHCH_3CO + 4Br = C_6H_5\underset{\|}{N}H:\underset{\|}{N}HCH_3CO.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Br_2 \quad Br_2$$

2. $$C_6H_5\underset{\|}{N}H:\underset{\|}{N}HCH_3CO + H_2O = C_6H_5N:NBr + 3HBr + CH_3COOH.$$
$$\qquad Br_2 \quad Br_2$$

Wie auch die Gleichung angiebt, werden vier Atome Brom auf 1 Mol. Acetylphenylhydrazin verbraucht. Die Aufnahme erfolgt rasch, und kann auch hier, da der Endpunkt sehr gut erkennbar ist, die directe Bromirung wie beim Phenylhydrazin zur Gehaltsbestimmung benutzt werden.

Die Bromirung des Acetylphenylhydrazins in conc. Salzsäure und die Aufnahme des Halogens in nur eine Ortho-, sowie die Parastellung könnte stereochemisch in der Weise gedeutet werden, dass wir der Acetylimidgruppe einen Einfluss auf die Bromirung einräumen, der etwa dem einer Alkylgruppe gleichkommt, also sozusagen nur einen solchen, den seine Masse hervorbringt; denn mit Recht können wir wohl annehmen, dass in der oben erwähnten Gruppe die basischen und damit orientirenden Eigenschaften des Imidwasserstoffes durch die Acetylgruppe einigermaassen gesättigt sind, so dass die Acetimid-

[1]) Michaelis, a. a. O.

gruppe keine Lagenveränderung durch das in Parastellung eingetretene Brom mehr erfährt.

B) Der Einfluss der nicht direct an die Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebundenen Amidogruppe ist, wie das Beispiel des Phenylhydrazins zeigt, unter gewissen Umständen ein immerhin beachtenswerthes. In anderen Fällen ist jedoch dieser Einfluss kaum bemerkenswerth. So ist das Benzamid $C_6H_5CONH_2$ unter den früher erwähnten Umständen nicht im Stande, Brom aufzunehmen. Hier kann aber auch der Einfluss der CO-Gruppe auf das NH_2 hindernd wirken. Andere ähnlich zusammengesetzte Körper, bei denen also die Amidogruppe nicht direct an den Benzolkern gebunden ist, sind noch nicht zur Untersuchung gekommen. In Betreff der Hydroxylgruppe in der Benzoësäure scheint dasselbe zu gelten, wie beim Benzamid hinsichtlich der Amidogruppe. Auch die Benzoësäure ist unter den von uns angegebenen Umständen nicht im Stande, Brom aufzunehmen. Welchem der grössere Antheil an der hindernden Wirkung in dieser Hinsicht zukommt, der CO-Gruppe oder der weiteren Entfernung der NH_2- oder OH-Gruppe vom Benzolkern, bleibt vorerst noch unentschieden.

C) Ueber den Einfluss anderer Gruppen in Betreff der Bromaufnahme gegenüber dem der Amido- bezw. Hydroxylgruppe ist schon im I. Theile dieser Arbeit derjenige der Sulfogruppe als nicht sehr bedeutend gefunden worden.

Auch bezüglich der Nitrogruppe gilt dasselbe. Es kamen zur Untersuchung: Metanitranilin, welches drei Atome Brom in die Ortho- und Parastellungen aufnimmt und ein Bromid vom Schmelzp. 102° bildet. — Paranitranilin, das zwei Atome Brom substituirt, wobei das Dibromid

($NH_2 . NO_2 . Br . Br . 1 . 4 . 2 . 6$)

vom Schmelzp. 205° entsteht. — Orthonitrophenol, das zwei Atome Brom aufnimmt, wobei das Dibromid

($OH . NO_2 . Br . Br . 1 . 2 . 4 . 6$)

vom Schmelzp. 117° sich bildet. — Paranitrophenol, welches sich wie das Paranitranilin verhält; es entsteht das Dibromid ($OH . NO_2 . Br . Br . 1 . 4 . 2 . 6$) vom Schmelzp. 141°.

Die Wirkung der Amido- resp. Hydroxylgruppen auf

einander bezüglich der Bromaufnahme ist ebenfalls im I. Theile besprochen worden.

Hinsichtlich der Frage des Einflusses der Azogruppe auf die orientirende Wirkung der Amidogruppe kamen Amidoazobenzol, sowie die entsprechenden Sulfosäuren zur Untersuchung.

Amidoazobenzol nimmt unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, besonders leicht bei nicht allzu starkem Erwärmen, zwei Atome Brom auf, und es entsteht das schon früher von Berju[1]) beschriebene Dibromid vom Schmelzp. 152°. Bei höherer Temperatur findet auch geringe Oxydation zu Chinon u. s. w. statt. Die Azogruppe übt also hier keine störende oder höchstens eine verlangsamende Wirkung aus.

Wird jedoch die Amidogruppe, wie es im Echtgelb, d. h. sowohl der Mono-, als auch der Disulfosäure des Amidoazobenzols geschieht, durch diese Säurereste verhindert, sich in die zur Bromaufnahme günstige Lage zu begeben, so geht die Bromirung ganz anders vor sich als gewöhnlich. In der Kälte nehmen diese Sulfosäuren nur äusserst langsam Brom auf. Bei höherer Temperatur (besonders bei 60°—70°) findet jedoch in den freien Sulfosäuren, die ja in diesem Zustande in der sauren Lösung vorhanden sind, eine Anlagerung des Broms an die Azogruppe statt, und zwar lagern sich an jedes der zu dieser Gruppe gehörigen Stickstoffatome drei Atome Brom an. Nach längerem Stehen oder auch wohl Erwärmen des in der sauren Lösung suspendirten gelben Körpers verliert derselbe Stickstoff, und es bildet sich eine Verbindung, deren nähere Untersuchung noch im Gange ist. Hier war es vorerst nur von Interesse darauf hinzuweisen, wie der Einfluss der Amidogruppe durch eine im anderen Benzolkern vorhandene Sulfogruppe aufgehoben wird, indem ersterer dadurch die Möglichkeit genommen ist, diejenige Lage einzunehmen, welche die Bromaufnahme begünstigt.

[1]) Berju, Ber. 17, 1403.

Ueber invertirende Wirkungen des Glycerins;

von

Ed. Donath.

Eine befriedigende Theorie der hydrolytischen Spaltungen der verschiedenen organischen Substanzen besitzen wir bekanntlich bis jetzt nicht, und alle die bisherigen Anschauungen über die Wirkung der ungeformten Fermente, die in äusserst kritischer Weise in Dr. Adolf Mayer's Lehre von den chemischen Fermenten oder Enzymologie zusammengestellt und beleuchtet werden, haben diese Processe kaum in befriedigender Weise zu erklären vermocht. Zur Aufhellung dieser Processe ist nun insbesondere das Studium jener hydrolytischen Spaltungen geeignet, welche nicht durch Enzyme, sondern durch Säuren, Alkalien und überhaupt aller ihrer chemischen Constitution nach erschlossenen Substanzen bewerkstelligt werden, und hier ist insbesondere das von Zulkowski studirte Verhalten des Glycerins gegen Stärke ein wichtiger Fingerzeig. Er hat bekanntlich früher nicht nur constatirt, dass Stärke durch Erhitzen mit Glycerin in eine im Wasser vollkommen lösliche Modification umgewandelt wird, sondern später (Ber. der österr. Ges. 1888, S. 2) gefunden, dass der Abbau und die Spaltung des Stärkemoleküls durch Erhitzen mit Glycerin eine sehr weitgehende ist, indem nicht nur Dextrine von niedrigstem Molekulargewicht, wie Erythrodextrin und Achrodextrin, entstehen, sondern auch Substanzen[1]), welche in absolutem Alkohol, ja sogar in Aetheralkohol löslich sind, welche Eigenschaften bekanntlich den Dextrinen nicht zukommen. Es erschien mir nun der Gedanke sehr naheliegend, die viel leichtere hydrolytische Spaltung, die Inversion, gewisser Zuckerarten durch Glycerin zu versuchen.

---

[1]) Solange die Zusammensetzung der dabei erhaltenen Produkte nicht bekannt ist, weiss man allerdings nicht, ob man es hier blos mit einem Abbau der Stärke durch Sprengung ihres hochatomigen Moleküls in solche von kleinerem Molekulargewicht aber gleicher Zusammensetzung, oder gleichzeitig mit einer wirklichen Hydrolyse, also Bildung hydroxylreicherer Substanzen zu thun hat.

In reinem käuflichem Glycerin vom spec. Gew. 1,2556 bei 17,5°, also ungefähr 97% Glycerin enthaltend, wurden 10% des Gewichtes an Raffinade aufgelöst und die Lösung in offener Schale ½ Stunde lang auf 130° erhitzt. Die unverändert aussehende verdünnte Flüssigkeit gab nun, mit Fehling'scher Lösung erhitzt, starke Ausscheidung von Kupferoxydul und ein quantitativer Versuch ergab, dass 4,2% des Zuckers in Invertzucker umgewandelt waren. Bei einem zweiten Versuche wurden 9,3545 Grm. Raffinade in 100 Ccm. Glycerin gelöst, welches vorher mit 10% seines Gewichtes mit Wasser verdünnt wurde, und nun in gleicher Weise wie vorher verfahren. Die Menge der invertirten Sacharose betrug jetzt 7,3%. Bei einem dritten Versuche mit Glycerin, das mit 20% Wasser vorher verdünnt wurde, betrug die invertirte Rohrzuckermenge 15,3% und als die Versuche mit diesem wässigen Glycerin in einer Lintner'schen Druckflasche bei 120°—130° angestellt wurden, ergab sich, dass über 60% des Rohrzuckers invertirt waren. Dementsprechend zeigten auch die Lösungen im Halbschattenapparat eine beträchtliche Abnahme der Rechtsdrehung. Als die Versuche mit wässerigem Glycerin in der Lintner'schen Druckflasche durch mehrere Stunden bei 150° bis 160° ausgeführt wurden, zeigten die Flüssigkeiten bereits Linksdrehung, jedoch gleichzeitig eine ziemlich beträchtliche Färbung, ein Beweis, dass eine theilweise Zersetzung, wahrscheinlich der gegen höhere Temperaturen besonders empfindlichen Lävulose, eingetreten war.[1])

In gleicher Weise wurden Versuche mit Dextrin, Maltose und Milchzucker mit Glycerin, dem 10% Wasser zugefügt wurden, angestellt. Eine Umwandlung des Dextrins in Dextrose war hierbei nicht nachzuweisen, dagegen war eine partielle Umwandlung der Maltose in Dextrose, nachweisbar durch die Zunahme des Reductionsvermögens und die Veränderung des Drehungsvermögens, und in noch höherem Grade, aber keineswegs vollständig, Inversion des Milchzuckers erfolgt. Es ergiebt sich demnach, dass Rohrzucker, Milchzucker und Maltose durch Erhitzen mit wässerigem Glycerin eine hydrolytische

[1]) Ein Theil der Lävulose dürfte bereits wieder eine „Reversion" erfahren haben.

Spaltung in dem Sinne, wie sie durch verdünnte Mineralsäuren bewirkt wird, erfahren und zwar am leichtesten die Lävulose und am schwierigsten die Maltose. Es entspricht dies auch dem Verhalten der genannten Zuckerarten bei der Inversion durch verdünnte Mineralsäuren, wobei Saccharose am leichtesten, Milchzucker weniger leicht und am schwierigsten Maltose (und Trehalose) invertirt werden.

Raffinose wurde durch wässeriges Glycerin der gleichen Zusammensetzung bei gewöhnlichem Druck wenig, in der Druckflasche jedoch bei 125° schon sehr beträchtlich invertirt.

Diese wenigen Thatsachen sind für die Theorie der hydrolytischen Spaltungen, wie ich glaube, doch schon von einem gewissen Werthe. Während das nahezu wasserfreie oder nur wenig Wasser enthaltende Glycerin eine verhältnissmässig nur geringe invertirende Wirkung ausübte, stieg dieselbe nach der Verdünnung mit 10% und noch mehr mit 20% Wasser. Da wir aus der bekanntlich sehr energischen Absorption von Wasser durch wasserfreies Glycerin, aus der beim Mischen desselben mit Wasser eintretenden Contraction und Temperaturerhöhung (Lenz, Strohmer) wohl die Folgerung ziehen können, dass das Glycerin in seinen wässerigen Lösungen in hydratisirtem Zustande vorhanden ist, die vorhandenen Hydrate aber bei den höheren Temperaturen in vorliegenden Versuchen sich in Glycerin und Wasser wieder spalten, so liegt doch wenigstens im vorliegenden Falle der Gedanke äusserst nahe, dass es das abgespaltene, gewissermaassen im molekularen status nascens sich befindende Hydratwasser ist, welches, unterstützt durch die höhere Temperatur, die hydrolytische Spaltnng der genannten Zuckerarten bewirkt. Auf diese und andere Thatsachen, sowie theoretische Betrachtungen gestützt, hoffe ich demnächst eine ausführlichere Theorie der hydrolytischen Spaltungen organischer Substanzen veröffentlichen zu können.

Brünn, technolog. Laboratorium der techn. Hochschule.

Zur Darstellung des Chinolins;

von

J. Walter.

Nach der von Skraup gegebenen Vorschrift[1]) werden 24 Grm. Nitrobenzol, 38 Grm. Anilin und 120 Grm. Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden Kolben mit 100 Grm. Schwefelsäure vermischt und auf dem Sandbade am langen Rückflusskühler erhitzt, bis die Reaction einzutreten beginnt. Hierbei ist der grosse Kolben des starken Schäumens wegen nöthig; handelt es sich um die Herstellung grösserer Mengen, so ist dieser Umstand unangenehm, in Anbetracht des unverhältnissmässig grossen, säurefesten Reactionsgefässes, der sehr wirksamen Kühlvorrichtung und der Unregulirbarkeit der ganzen Operation.

Erhitzt man zunächst das Nitrobenzol in einem mit Rückflussglasrohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben zum Sieden und lässt dann langsam die warme Mischung aus Glycerin, Anilin und Schwefelsäure zutropfen, so umgeht man diese plötzliche heftige Einwirkung und man kann in kleineren Gefässen arbeiten. Für die doppelten obigen Quantitäten genügt ein etwa 800 Ccm. fassender Kolben, das Zutropfen erfordert ungefähr $^3/_4$ Stunde. War das Sieden im Anfang zu schwach, so kann, nachdem etwa die Hälfte der Mischung darin ist, eine lebhaftere Reaction eintreten, bedingt durch das Vermischen der gebildeten zwei Schichten; im Kleinen schadet dies weiter nichts, man zieht die Flamme unter dem auf einem Drahtnetz stehenden Kolben weg; beim Arbeiten mit grösseren Mengen lässt sich diese Schichtenbildung durch ein Rührwerk verhindern. Die Glycerin- Anilin- Schwefelsäure-Mischung wird, da beim Erkalten dickflüssig, auf dem Wasserbade[2]) warm gehalten und nach und nach in den

---

[1]) Wien. Mon. 2, 141; Referat hierüber in Ber. 14a, 1002.

[2]) Wird dieses Gemisch zu stark erhitzt, wie es über freier Flamme leicht, wenn auch nur lokal vorkommen kann, so beginnt bei 150° die Reaction nach Koenigs — Ber. 13, 912 — zu verlaufen; sie ist nicht so stürmisch wie bei Gegenwart von Nitrobenzol, die Masse kocht ruhig

Tropftrichter gegeben oder in diesem durch eine mit Dampf geheizte Bleiröhrchenschleife warm gehalten. Ist das Zutropfen beendet, so zeigt ein in der Reactionsmasse befindliches Thermometer 157°—160° als Siedepunkt, man unterhält dann während etwa 2 Stunden noch ein schwaches Sieden, wobei die Temperatur durch die Wasserbildung auf 138°—140° Siedepunkt zurückgeht; das wenige noch unverbrauchte Nitrobenzol wird dann ohne vorhergehende Verdünnung durch einen Luftstrom abgetrieben. Bis hierher arbeitet man im Kleinen in Glas, im Grossen im emaillirten Eisenkessel. Das Abtreiben der hierauf verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf erfordert ein grösseres Gefäss, das nun aber aus Eisen sein kann; auch im Laboratorium empfiehlt sich hierfür, sowie in ähnlichen Fällen, ein gusseiserner Topf mit durch Bügel festschraubbarem Deckel. Die Ausbeute an auf gewöhnliche Weise weiter gereinigtem Chinolin ist die gleiche, wie bei schnell verlaufender Reaction im Parallelversuche.

Basel, im Mai 1894.

---

nach Wegnahme des Brenners weiter. Erhitzt man dann nach Beendigung des selbstthätigen Siedens noch etwa ½ Stunde lang, zuletzt ohne Rückflussrohr, sodass die Temperatur bis auf 170° steigt, und arbeitet weiter wie sonst, so werden ungefähr 25 % des angewandten Anilins an Chinolin erhalten.

Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon und α-Naphtochinon;

von

J. Wurgaft.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei der Darstellung des Dimethyläthers des α-Naphtohydrochinons mittelst Methylalkohol und Schwefelsäure wurde stets die Bildung eines rothen Farbstoffes bemerkt; diese Beobachtung gab den Anstoss zu den im Folgenden mitgetheilten Versuchen.

Die Eisessiglösung von 2 Mol. α-Naphtohydrochinon und 1 Mol. Benzaldehyd wird beim Sättigen mit Salzsäuregas schon in der Kälte und nach kurzer Zeit dunkelroth. Nach etwa 4 Stunden fällt ein goldschimmernder Krystallbrei aus. Aus Eisessig krystallisirt, wurde derselbe in rhombischen, rothen Krystallen gewonnen, die sich in Alkalien mit schön dunkelblauer Farbe lösen, die jedoch mit der Zeit in braun umschlägt. Die Ergebnisse der Analyse dieses chlorhaltigen Produktes leiten zu der empirischen Formel: $C_{27}H_{19}ClO_4.H_2O$.

Gestützt auf die weitere Beobachtung, dass durch directe Einwirkung von Benzotrichlorid auf in Eisessig gelöstes α-Naphtohydrochinon der gleiche Körper erhalten wird, darf man annehmen, dass hier ähnliche Erscheinungen vorliegen, wie Döbner[1]) sie bei der Bildung von Aurin beobachtet hat; das Produkt lässt sich als Tetraoxydinaphtylphenylcarbinchlorid betrachten. — Je nach den Versuchsbedingungen gelingt es, direct auch ein chlorfreies Produkt zu gewinnen, welches ebenfalls roth gefärbt ist und ähnliche Krystalle bildet. Die Analysen führten auf die empirische Formel: $C_{27}H_{18}O_4$, welche dem Anhydrid des Tetraoxydinaphtylphenylcarbinols:

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{C}[C_{10}H_5(OH)_2]_2$$

zukommt. Die Acetylverbindung des Körpers (mit 76,25% C und 4,3% H) ist weiss, krystallisirt in rhombischen

[1]) Ann. Chem. 217, 227.

Tafeln, schmilzt bei 246°; mit starken Säuren erhitzt, geht sie in den ursprünglichen Farbstoff über.

Die Acetylverbindung der schwierig in reinem Zustande zu erhaltenden Leukobase wurde ebenfalls dargestellt; sie bildet weisse Tafeln und scheint eine eigenthümliche Constitution zu besitzen (C = 79,24% und H = 4,4%).

Cuminol, sowie Nitrobenzaldehyd liefern ähnliche Verbindungen, wie Benzaldehyd.

α-Naphtochinon, unter gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd in Reaction gebracht, giebt einen rothen Farbstoff, dessen Bildung noch nicht aufgeklärt ist (C=77,0%, H=3,75% und Cl = 5,83%). Hervorgehoben sei die Thatsache, dass α-Naphtochinon mit Benzotrichlorid in Eisessiglösung nicht reagirt.

Einen ausführlichen Bericht über die obigen Versuche hoffe ich bald veröffentlichen zu können.

Dresden, Anfang Juni 1894. Organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

t sie

ande
sie
nsti-

bin-

enz-
toff,
5%
lass
cht

che

um